APR 16 1929

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Berlin, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Riga, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Breslau, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-Tübingen, H. GOLDSCHMIDT-Oslo, V. M. GOLDSCHMIDT-Oslo, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Leipzig, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HORSTMANN-Heidelberg, HUND-Rostock, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, PANETH-Berlin, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen U. ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

141. BAND, 1./2. HEFT

MIT 25 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben März 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Gustav F. Hüttig, S. Magierkiewicz und *J. Fichmann*, Zur Kenntnis der spezifischen Wärmen und Dampfdrucke von Systemen, die aus Wasser und den Oxyden des Zirkoniums, Thoriums und Zinns bestehen. (Mit 2 Figuren im Text) 1

A. M. Berkenheim, Über neue Gesetzmässigkeiten in den Reihen der elementaren Ionenradien 35

H. Schmid, Ermittlung der Kinetik in strömenden Reaktionssystemen. (Mit 2 Figuren im Text) 41

I. Lifschitz und *S. B. Hooghoudt*, Untersuchungen über den Becquerel-Effekt. II. (Mit 9 Figuren im Text) 52

Rudolf Junell, Reaktionskinetische Studien über die Bromierung und Chlorierung aliphatischer Nitroverbindungen in halogenwasserstoffsaurer wässeriger Lösung. (Mit 12 Figuren im Text) 71

Endre Berner, Refraktionskonstante und Lösungsvolumen einiger organischer Verbindungen in wässeriger Lösung 91

Bücherschau.

W. Wien und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XXIII: 1. Teil: P. Lenard, F. Schmidt und R. Tomaschek, Phosphorescenz und Fluorescenz. 2. Teil: P. Lenard und A. Becker: Lichtelektrische Wirkung 125

Colin J. Smithells, Impurities in Metals. Their Influence on Structure and Properties 127

A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Wellenmechanischer Ergänzungsband 128

Bei der Schriftleitung vom 3. Februar bis 4. März 1929 eingegangene Arbeiten:

A. Lottermoser und *W. Matthaes*, Über die Erstarrung von Gelatinesolen. (Mit 10 Figuren im Text.)

B. Bruns und *A. Frumkin*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. I. (Mit 5 Figuren im Text.)

R. Burstein und *A. Frumkin*, Über den Zusammenhang zwischen der Gasbeladung und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. II. (Mit 2 Figuren im Text.)

M. Centnerszwer, Lösungsgeschwindigkeit des Zinns und einiger Zinn-Kupferlegierungen in Säuren.

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die 2 Druckbogen (32 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, bei einem Umfang von über 2 Druckbogen 50 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, besifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Vorlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Zur Kenntnis der spezifischen Wärmen und Dampfdrucke von Systemen, die aus Wasser und den Oxyden des Zirkoniums, Thoriums und Zinns bestehen.

Von

Gustav F. Hüttig, S. Magierkiewicz und J. Fichmann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 1. 29.)

Übersicht.

1. Problemstellung S. 1. — 2. Die Darstellung der untersuchten Präparate S. 5. — 3. Die experimentellen Ergebnisse der Messungen von spezifischen Wärmen S. 7. — 4. Interpolationstabellen S. 10. — 5. Versuch zur Aufstellung eines Grenzgesetzes über die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen der Metalloxydhydrate von ihrem Wassergehalt S. 12. — 6. Die experimentellen Ergebnisse der Messungen der Wasserdampfdrucke S. 16. — 7. Zur Thermodynamik und Thermochemie des Systems $SnO_2 \mid H_2O$. — Kritik der zur Bestimmung der Zustandsdiagramme verwendeten experimentellen Methoden S. 21. — 8. Der Verlauf der Zustandsdiagramme der Systeme $ZrO_2 \mid H_2O$, $ThO_2 \mid H_2O$ und $La_2O_3 \mid H_2O$ S. 26. — 9. Die Vorgänge des „Alterns“ S. 28. — 10. Vergleich der Zustandsdiagramme der Oxydhydrate der verschiedenen Metalle S. 31.

1. Problemstellung.

Weder die Chemie der Kolloide, noch auch die Chemie der komplexen Verbindungen, haben bis jetzt im Dienste der Aufklärung von Konstitutionen und Alterungsvorgängen direkte systematische Messungen spezifischer Wärmen ausgeführt und für ihre Problemstellungen verwertet[1]). Indessen ist eine Kenntnis der spezifischen Wärmen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur überall dort schwer zu entbehren, wo es sich um erschöpfende thermodynamische Darstellungen handelt[2]). Ferner ist anzunehmen, dass eine Verschiedenheit in der Bindungsart irgendeiner Komponente des Systems (z. B. des Wassers) sich in Verschiedenheiten der spezifischen Wärmen

[1]) In indirekter Weise befasst man sich mit spezifischen Wärmen, wenn die Anwendung der Nernstschen Dampfdruckformel zu einer Berechnung des „a“-Wertes führt, welcher eine Funktion der spezifischen Wärmen der an der Reaktion beteiligten Stoffe darstellt. Vgl. hierzu W. Biltz und G. F. Hüttig, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **109**, 111. 1919, ferner G. F. Hüttig und F. Reuscher, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **137**, 166. 1924. [2]) Vgl. den Grundriss einer Thermodynamik der kolloiden bzw. amorphen Stoffe bei G. F. Hüttig und M. Lewinter, Z. angew. Chem. **41**, 1034, Abschn. 2. 1928.

ausdrückt. In dieser Richtung interessieren insbesondere die sich aus einem Metalloxyd und Wasser aufbauenden kolloiden Systeme. Hier versagen nahezu sämtliche Kriterien, die sonst die Frage nach den in einem System enthaltenen chemischen Individuen zu entscheiden vermögen[1]). Auch das spez. Gewicht verliert hier jedwede Bedeutung, indem — im Gegensatz zu den kristallisierten Stoffen — die gemessenen Werte je nach der Wahl der Pyknometerflüssigkeit verschieden ausfallen[2]). Hingegen verbleiben die spezifischen Wärmen auch hier exakt definierte und bestimmbare Grössen, bei denen die Genauigkeit in der Bestimmung — falls dies erforderlich ist — ziemlich weitgehend gesteigert werden kann, die Versuchsdauer relativ gering ist und (falls an Stelle der „mittleren" spezifischen Wärmen die „wahren" spezifischen Wärmen zur Messung gelangen) auch nur mit geringfügigen Temperaturveränderungen des gemessenen Körpers verbunden ist; diese Messungen sind also insbesondere auch dazu geeignet, die als „Altern" bezeichneten Veränderungen eines Systems in der Abhängigkeit von der Zeit zu verfolgen.

Natürlich werden auch diese Messungen mit den grundlegenden, sattsam bekannten Schwierigkeiten dieses Forschungsgebiets zu kämpfen haben. Die Durchführung von Messungsreihen an Systemen, die eine Veränderung mit der Zeit aufweisen, hat nur dann einen Wert, wenn gleichzeitig eine andere, von der Zeit abhängige Variable gemessen wird. Zu diesem Zweck sind an den gleichen Präparaten, deren spezifische Wärmen gemessen wurden, auch die Druckkonzentrationsdiagramme von uns aufgenommen worden. Wir waren zunächst bestrebt, das nach den angegebenen Herstellungsvorschriften in möglichst ungealtertem Zustand sich ergebende Präparat zu messen. Dies geschah sowohl im Hinblick auf das prinzipielle Interesse, welches das Anfangsglied einer solchen Alterungsreihe haben muss, als auch im Hinblick auf die scheinbar grössere Sicherheit bezüglich der Identität des Präparates. Aber auch diese Bemühungen, das „möglichst jüngste" Präparat zur Untersuchung zu bringen, stossen auf prinzipielle Schwierigkeiten; selbst wenn es möglich sein sollte, die bei der Herstellung obwaltenden Bedingungen in ausreichender Weise reproduzierbar zu halten und selbst wenn wir von der Zeitdauer absehen, die jede Messung unbedingt beanspruchen

[1]) Vgl. hierzu G. F. Hüttig und H. Garside, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **179**, 49. 1929. Abschn. 6 und 7. [2]) Vgl. A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1240, Abschn. 6. 1926.

muss, so bildet überdies der entstehende Niederschlag mit dem überschüssigen Wasser und den darin unvermeidlicherweise enthaltenen Elektrolyten ein System (z. B. etwa ein Sol), bei dem die Trennung der Phasen kaum immer ohne beachtenswerte irreversible Veränderungen innerhalb der Oxydhydrate ausführbar sein dürfte. Diese Verschwommenheit der Phasengrenzen ist um so grösser, je geringer der Ordnungsgrad bzw. je grösser der Dispersitätsgrad ist, und sie wird demnach bei den an freier Energie reichsten, d. h. bei den jüngsten Präparaten, am stärksten in Erscheinung treten. Die Frage, ob gewisse Entwässerungsverfahren eine „Veränderung" des Oxydhydrats herbeiführen oder nicht, ist gerade in der letzten Zeit mehrfach diskutiert worden. Uns scheint diese Frage nur dann eine fassbare Bedeutung zu besitzen, wenn man die „Veränderung", die das Oxydhydrat während eines bestimmten Entwässerungsverfahrens erleidet, identifiziert mit der Abweichung, die der betreffende Entwässerungsprozess von der thermodynamischen Reversibilität zeigt (vgl. Abschn. 7). Die Entwässerung[1]), insbesondere aber die Entfernung des Elektrolyten[2]) müssen keine vollkommen reversiblen Vorgänge sein, so dass der Entwässerungs- und Reinigungsprozess bereits Alterungsvorgänge im Gefolge haben kann. Die Forderung, möglichst reine Präparate von verschiedenem Wassergehalt zu untersuchen und die Forderung, diese Präparate hierbei in dem möglichst jüngsten, untereinander gleichen Zustand zu fassen, dürfte im allgemeinen nur durch ein Kompromiss überbrückbar sein.

Im nachfolgenden werden die Ergebnisse mitgeteilt, die an den Systemen Zirkoniumoxyd | Wasser, Thoriumoxyd | Wasser und Zinn(4)oxyd | Wasser erhalten wurden[3]); anschliessend daran

[1]) Bezüglich des Zirkons und Thoroxyds vgl. O. Hahn und M. Biltz, Z. physikal. Chem. **126**, 323. 1927. [2]) Vgl. die Abhandlungsreihen von S. Ghosh und N. R. Dhar, Über Adsorption. Insbesonders auch über Zinndioxyd (Kolloid-Ztschr. **41**, 223. 1927). [3]) Frühere Veröffentlichungen von G. F. Hüttig und Mitarbeitern, die die Zustandsdiagramme der Systeme Metalloxyd | Wasser betreffen: Z. anorgan. u. allgem. Chem. **114**, 161. 1920 (Versuchsanordnung). **121**, 243. 1922 (Uran). **122**, 44. 1922 (Wolfram). **126**, 167. 1923 (Molybdän). **171**, 323. 1928 (Aluminium). Gutbier und Barfuss, **176**, 363. 1928 (Zink). **179**, 49. 1929 (Eisen). Z. angew. Chem. **35**, 391. 1922 (Molybdän, Wolfram, Uran). **41**, 1034. 1928 (Calciumoxyd Kohlendioxyd). Gutbier, Hüttig und Döbling, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1232. 1926 (Zinn). **60**, 1029. 1927 (Polemik). Fortschr. d. Chem., Physik u. physikal. Chem. **18**, 1. 1924 (Zusammenfassung). Kolloid-Ztschr. **35**, 337. 1924 (Zusammenfassung). Kolloidchem. Beih., Ambronn-Festschrift, S. 365. 1926 (Zirkon). Hochschulwissen 1927, Heft 5, 6 und 7 (Zusammenfassung).

wird über einige Messungen an den Systemen Cerdioxyd | Wasser und Lanthanoxyd Wasser berichtet. Von den Vertretern der vierten Kolonne des periodischen Systems ist zu erwarten, dass ihre Oxydhydrate, die leichter in Gesetzmässigkeiten zu kleidenden und verallgemeinerbaren kolligativen Eigenschaften am deutlichsten zeigen, während die individuellen, konstitutiv-chemischen Einflüsse um so mehr überwiegen werden, je weiter man sich im periodischen System in der Richtung gegen die erste Kolonne, also gegen die Basenbildner oder in der Richtung gegen die siebente Kolonne, also zu den Säurebildnern hinbewegt.

2. Die Darstellung der untersuchten Präparate.

a) System Zirkoniumoxyd | Wasser. Das Präparat $ZrOCl_2 . 8H_2O$ von E. Merck wurde zweimal umkristallisiert, hierauf wurden 315 g in 2·625 Liter kohlensäurefreiem Wasser bei Zimmertemperatur aufgelöst und diese Lösung wurde durch ein Glasfilter rasch filtriert. Zunächst unabhängig hiervon wurden in einen 5-Liter-Kolben 1040 cm³ einer 3·3 norm. wässerigen Ammoniaklösung eingeführt. Diese Ammoniaklösung wurde erhalten, indem reines käufliches Ammoniak über Calciumoxyd destilliert und das Destillat in kohlendioxydfreiem Wasser aufgefangen wurde.

Der 5-Liter-Kolben war mit einem vierfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch jede dieser Öffnungen führte luftdicht ein Glasrohr hindurch. Das eine dieser Glasrohre trug an seinem unteren, im Glaskolben schwebenden Ende ein Tauchfilter mit einer groben Glasfritte. Durch Verschiebung des Glasrohres innerhalb des Gummistopfens war es möglich, das Tauchfilter höher oder tiefer in die im Glaskolben befindliche Flüssigkeit einzusenken. Das aus dem Kolben herausragende Ende des Glasrohres führte auf dem Wege über einen mit einer Klemmschraube versehenen Druckschlauch zu einer Wasserstrahlvakuumpumpe. Das zweite Glasrohr endete unten unmittelbar unter dem Gummistopfen und führte aussen auf dem Wege über eine Reihe von Woulfschen Flaschen, die mit konzentrierter Kalilauge, und Glasröhren, die mit Natronkalk beschickt waren, in das Freie. Indem man die Klemmschraube, welche auch hier von dem Verbindungsdruckschlauch getragen wurde, öffnete, war es im Bedarfsfalle möglich, den im Kolben sich einstellenden Druck mit dem Aussendruck der Atmosphäre auszugleichen. Das dritte Glasrohr war oben zu einem Tropftrichter ausgestaltet, aus welchem die Zirkonsalzlösung durch einen gleichfalls mit einem Quetschhahn versehenen Gummischlauch in den Kolben eintropfen konnte. Schliesslich war das vierte Glasrohr oben mit einem oberhalb der ganzen Anordnung angebrachten Gefäss verbunden, in welchem sich die Waschflüssigkeit befand, die in gleicher Weise wie die Zirkonsalzlösung in den Kolben eingeführt werden konnte. Diese Anordnung ermöglichte es, dass die Einführung der Flüssigkeiten, die Fällung, das Dekantieren und bis zu einem gewissen Grade auch das Entwässern, stets in dem gleichen, von der Kohlensäure der Luft geschützten Raum vor sich ging.

Zu dem in dem 5-Liter-Kolben befindlichen Ammoniak (vgl. oben) wurde bei Zimmertemperatur die Lösung des $ZrOCl_2$ (vgl. auch oben) tropfenweise unter be-

ständigem Umschwenken des Kolbens hinzugefügt. Der entstehende, sehr voluminöse Niederschlag wurde in der angegebenen Anordnung wiederholte Male mit Wasser dekantiert, bis schliesslich nach 10 Tagen in dem abgeheberten Waschwasser weder NH_3- noch Cl'-Ionen nachweisbar waren. Zuletzt wurde das Wasser bei tiefgestelltem Tauchfilter möglichst scharf abgesaugt und das zurückbleibende Gel wurde sehr gründlich in eine Kristallisierschale übergeführt und dieselbe unter eine Glasglocke gebracht, die luftdicht auf einer Glasplatte auflag. Der an dem höchsten Punkt der Glocke angebrachte Tubus war mit einem Stopfen verschlossen, durch den hindurch die Anordnungen luftdicht in das Innere eingeführt wurden, die ein ständiges elektrisches Heizen der Glasglocke auf 40° C, ein ständiges Evakuieren mit Hilfe der Kapselölpumpe und fortdauerndes Rühren der zu trocknenden Masse zwecks ständiger Homogenisierung ermöglichten. Nach insgesamt 15 Tagen (vom Tage der Fällung gerechnet) war das Präparat zu einem trockenen Pulver umgewandelt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $ZrO_2 \,.\, 12{\cdot}54\, H_2O$; das Präparat war vollständig kohlendioxydfrei und enthielt nur eine quantitativ nicht fassbare Spur von Chlor.

Durch Entwässern im Tensieudiometer wurden die durch den nachfolgend angegebenen Wassergehalt gekennzeichneten Präparate hergestellt. Hierbei ist an erster Stelle die Anzahl Mole H_2O auf je 1 Mol ZrO_2 angegeben, hierzu ist in Klammern die Temperatur (Celsiusgrad) beigefügt, bis zu welcher das Präparat hierbei erhitzt wurde: 12·54 (Ausgangsprodukt dieser Reihe, vgl. oben), 6·17 (18°), 3·19 (22·5°), 2·38 (30°), 2·20 (38°), 1·62 (54°), 0·92 (95°), 0·36 (etwa 200°) und wasserfreies ZrO_2, hergestellt durch Glühen im Platintiegel. Von diesen Präparaten wurden (zum Teil auch mit Variation des Alterungsgrades) die Zustandsdiagramme und die spezifischen Wärmen festgestellt und Versuche über Auflösungswärmen durchgeführt.

b) System Thoriumoxyd | Wasser. Die der Messung zugeführten Präparate wurden hier nach dem gleichen Verfahren und in der gleichen Anordnung hergestellt, wie dies eben für das System $ZrO_2 \mid H_2O$ beschrieben wurde. Der Niederschlag setzt sich hier viel schlechter ab als bei Zirkonium, und das Chlor trotzt erfolgreicher den Auswaschungsversuchen.

Die Ausgangslösung des Thoriumsalzes wurde hergestellt, indem das Thoriumchlorid von E. Merck einmal umkristallisiert wurde und hiervon 311 g in 3·10 Liter aufgelöst wurden. Von der wässerigen Ammoniaklösung (3·3 Mole NH_3 pro Liter) wurde hier 1·350 Liter bei der Fällung verwendet. Das Auswaschen in dem 5-Liter-Kolben beanspruchte hier 21 Tage, das nachherige Trocknen unter der Glasglocke bei 40° C bis zur pulverförmigen Konsistenz beanspruchte weitere 20 Tage. Das so erhaltene Präparat enthielt 5·85 Mole H_2O auf 1 Mol ThO_2 und ausserdem etwa 0·2% CO_2 und einen deutlichen wenigstens qualitativ gut nachweisbaren Gehalt an Chlor.

Die aus diesem Präparat durch Entwässern entstandenen Ausgangspräparate für die weiteren Messungen hatten, in der gleichen Weise wie bei ZrO_2 angegeben, folgenden Gehalt an Wasser: 5·85 (Ausgangsprodukt dieser Reihe, vgl. oben), 2·54 (26°), 1·87 (45°), 1·195 (70°), 0·815 (100°) und wasserfreies ThO_2, hergestellt durch Glühen im Platintiegel[1]).

[1]) Eine ausführliche durch Figuren unterstützte Mitteilung über die Herstellung der Oxydhydrate des Zirkoniums und Thors befindet sich in der Inaug.-Diss. von S. Magierkiewicz (Deutsche Universität, Prag 1927).

c) System Zinndioxyd | Wasser. Das Präparat wurde nach einer von W. Mecklenburg gegebenen Arbeitsvorschrift hergestellt und ist identisch mit dem in der Abhandlung von A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling als B_0 bezeichneten Präparat[1]). Das Auswaschen des entstandenen Niederschlags bis zur Sulfatfreiheit im Waschwasser beanspruchte (bei der Verwendung der Hälfte der in der obigen Arbeitsvorschrift angegebenen Ausgangsmengen) 10 Tage, worauf das Präparat 0·12% Schwefelsäure (bezogen auf die Menge SnO_2) hatte. Dieses Präparat wurde nun geteilt und in Vakuumexsiccatoren gegeben, die mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration beschickt waren und bei einer zwischen 18° und 20° C liegenden Temperatur gehalten wurden. Nachdem sich dieses Präparat 7 Tage in den Exsiccatoren befand, war überall die Gewichtskonstanz erreicht. Nachfolgend sind für die einzelnen Präparate die Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol SnO_2 nach der Einstellung auf das Gleichgewicht mitgeteilt und jedesmal die Konzentration der Schwefelsäure in Prozent H_2SO_4, von der dieser Trocknungsgrad erreicht wurde, in Klammern beigefügt: 2·865 (30·47%), 2·552 (39·25%), 2·016 (50·12%), 1·592 (65·65%), 1·045 (99·12%). Ausserdem wurde noch ein Präparat mit 0·886 H_2O und ein solches mit 0·461 H_2O durch Entwässern im Tensieudiometer bei 80°, bzw. bei 140° C hergestellt.

Ausser den bisher angegebenen Systemen wurden im geringeren Umfang auch Messungen an den Systemen $CeO_2 \mid H_2O$ und $La_2O_3 \mid H_2O$ durchgeführt.

d) System $CeO_2 \mid H_2O$. 20 g eines reinen Cer(3)nitrats $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ von Th. Schuchardt wurden in 400 cm³ kohlensäurefreiem Wasser aufgelöst. Die Fällung des $CeO_2 \mid H_2O$ und die nachfolgende Operation wurde in der gleichen Apparatur vorgenommen, wie es bei der Herstellung der Präparate des Systems $ZrO_2 \mid H_2O$ beschrieben wurde. Die Fällung selbst erfolgte durch langsames Zutropfen einer Lösung von reinstem Natriumperoxyd in Eiswasser, wobei sich ein aus Cerperoxyd bestehender Niederschlag bildet, der durch das nachfolgende Kochen unter Sauerstoffabgabe in die hellgelben Cer(4)oxydhydrate übergeht. Erst nach einem Auswaschen in der Dauer von 6 Wochen zeigte das Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr an. Hierauf wurde das Präparat in ein Tensieudiometer gebracht und das Wasser im Vakuum solange abgesaugt, als es den Dampfdruck des reinen Wassers zeigte. Nach dieser Operation lag ein trockenes Pulver vor, das die Zusammensetzung $CeO_2 \cdot 4{\cdot}47\,H_2O$ zeigte, und dessen qualitative Analyse die Abwesenheit aller fremden Bestandteile ergab. Die Aufbewahrung erfolgte in zugeschmolzenen Reagensgläsern.

e) System Lanthanoxyd | Wasser. 6 g Lanthanoxyd[2]) wurden in 30 cm³ rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung auf 300 cm³ verdünnt. Die Fällung wurde bei Zimmertemperatur mit kohlensäurefreiem, doppelt normalem Ammoniak vorgenommen. Der Niederschlag wurde so, wie es bei dem System $CeO_2 \mid H_2O$ beschrieben ist, weiter behandelt. Er hatte zuletzt die Zusammensetzung $La_2O_3 \cdot 3{\cdot}10\,H_2O$ mit einer geringen Spur von Chlor und kaum nachweisbarem Kohlendioxydgehalt.

---

[1]) Bezüglich der Wiedergabe der ausführlicheren Arbeitsvorschrift siehe A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1234. 1926.

[2]) Wir verdanken dieses Präparat mit einem Gehalt von 99% La_2O_3 Herrn Prof. G. Jantsch (Graz).

3. Die experimentellen Ergebnisse der Messungen von spezifischen Wärmen.

Die Versuchsanordnung war identisch mit derjenigen, die schon an einer anderen Stelle ausführlich beschrieben wurde[1]). Für die leihweise Überlassung dieser aus einem Kupfercalorimeter samt Zugehör bestehenden Einrichtung sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu grösstem Dank verpflichtet, da erst hierdurch die Ausführung der vorliegenden Untersuchungen ermöglicht wurde.

Nachfolgend sind die von uns gemessenen mittleren spezifischen Wärmen der im Abschn. 2 beschriebenen Präparate, insoweit sie sich auf die Systeme $ZrO_2 \mid H_2O$, $ThO_2 \mid H_2O$ und $SnO_2 \mid H_2O$ beziehen, mitgeteilt. Die Versuche sind in den drei Temperaturintervallen ausgeführt, die durch die Temperaturen der flüssigen Luft und des Eises, bzw. der festen Kohlensäure und des Eises, bzw. des Eises und einer Temperatur in der Gegend von etwa 80° C begrenzt sind. In den die Versuchsergebnisse enthaltenden Tabellen ist zwischen den Messungen in den beiden erstgenannten Temperaturintervallen eine sinngemässe Differenzbildung vorgenommen. Bei dem System $SnO_2 \mid H_2O$ wurden diejenigen Versuche, deren Durchführung an das Vorhandensein flüssiger Luft geknüpft ist, nicht ausgeführt.

Eine besondere Sorgfalt musste der Frage zuteil werden, inwieweit die bei den Messungen notwendigen, zwar nur kurze Zeit währenden, aber sehr starken Abkühlungen, bzw. auch die im geringeren Ausmass stattfindenden Erwärmungen Veränderungen der Präparate hervorrufen, die sich namentlich auch als Veränderungen der spezifischen Wärmen auswirken. Die zu diesem Zweck ausgeführten Experimente haben ergeben, dass die Messungsergebnisse an unseren Präparaten innerhalb des Versuchsfehlers unverändert bleiben, gleichgültig ob die Reihenfolge der Messungen ein Durchschreiten der Temperatur des Präparates von unten nach oben oder im entgegengesetzten Sinne bedingte. Es sei darauf hingewiesen, dass der Wassergehalt unserer auf die spezifischen Wärmen untersuchten Präparate erheblich geringer war als derjenigen Kolloide, an denen man die Erscheinung des Erfrierens beobachtet hat.

[1]) G. F. Hüttig und H. Wehling, Kolloidchem. Beih., Ambronn-Festschrift, S. 355, Abschn. 3, 4 und 5. 1926. Ergänzungen hierzu, die sich auf neueren Erfahrungen gründen, sind mitgeteilt in der Inaug.-Diss von Ch. Slonim (Deutsche Universität, Prag 1927).

Bei einem Vergleich der Messungen untereinander lässt sich der maximale experimentelle Fehler auf 0·5% des angegebenen Wertes schätzen. Der absolute Fehler kann etwas höher liegen.

a) Die Messungsergebnisse an den Präparaten des Systems $ZrO_2 \mid H_2O$ sind in der Tabelle 1a mitgeteilt. Die Messungen wurden 130 Tage nach dem Fällen begonnen und nahmen 42 Tage in Anspruch.

Tabelle 1a. $ZrO_2 \mid H_2O$.

Nr.	N = Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol ZrO_2	a' = mittl. spez. Wärme zwischen $-188°$ C und $-77°$ C	a'' = mittl. spez. Wärme im Temperaturintervall			a''' = mittl. spez. Wärme im Temperaturintervall		
				$t_1°$ C bis $t_2°$ C			$t_3°$ C bis $t_4°$ C	
1	6·17	0·1593	0·4287	-77	$-4·43$	0·5178	$+5·24$	$+98·25$
2	3·19	0·1206	0·2990	-77	$-3·73$	0·3767	$+5·84$	$+100·1$
3	2·38	0·1091	0·2510	-77	$-2·81$	0·3164	$+4·10$	$+95·0$
4	2·20	0·1058	0·2373	-77	$-2·46$	0·3028	$+3·95$	$+98·4$
5	1·62	0·0912	0·2075	-77	$-2·39$	0·2611	$+3·44$	$+95·7$
6	0·925	0·0751	0·1629	-77	$-1·88$	0·2094	$+2·78$	$+95·15$
7	0·360	0·0620	0·1323	-77	$-1·82$	0·1594	$+2·58$	$+99·1$
8	0·000 (geglüht)	0·0521	0·1126	-77	$-2·29$	0·1315	$+3·30$	$+98·0$

b) Die Messungsergebnisse an den Präparaten des Systems $ThO_2 \mid H_2O$ sind in der Tabelle 1b mitgeteilt. Die Messungen wurden 130 Tage nach dem Fällen begonnen und nahmen 28 Tage in Anspruch.

Tabelle 1b. $ThO_2 \mid H_2O$.

Nr.	N = Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol ThO_2	a' = mittl. spez. Wärme zwischen $-188°$ C und $-77°$ C	a'' = mittl. spez. Wärme im Temperaturintervall			a''' = mittl. spez. Wärme im Temperaturintervall		
				$t_1°$ C bis $t_2°$ C			$t_3°$ C bis $t_4°$ C	
1	5·85	0·1070	0·2557	-77	$-3·20$	0·3131	$+4·30$	$+95·5$
2	2·54	0·0711	0·1404	-77	$-2·54$	0·1747	$+4·09$	$+98·5$
3	1·87	0·0627	0·1126	-77	$-2·36$	0·1448	$+3·65$	$+95·05$
4	1·20	0·0527	0·0862	-77	$-2·85$	0·1152	$+4·17$	$+96·7$
5	0·815	0·0470	0·0739	-77	$-2·87$	0·0948	$+4·79$	$+96·7$
6	0·000 (geglüht)	0·0345	0·0520	-77	$-2·22$	0·0615	$+3·19$	$+100·3$

c) Die Messungsergebnisse an den Präparaten des Systems $SnO_2 \mid H_2O$ sind in der Tabelle 1c mitgeteilt. Die Messungen wurden 20 Tage nach dem Fällen begonnen und nahmen 5 Tage in Anspruch.

Tabelle 1c. $SnO_2 \mid H_2O$.

Nr.	N = Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol SnO_2	a'' = mittl. spez. Wärme im Temperaturintervall t_1° C bis t_2° C			a''' = mittl. spez. Wärme im Temperaturintervall t_3° C bis t_4° C			β	γ
1	2·865	0·2501	— 79·2	— 4·46	0·2833	+ 3·08	+ 49·3	0·1578	— 0·0001380
2	2·552	0·2260	— 79·2	— 4·33	0·2562	+ 3·03	+ 48·7	0·1378	— 0·0001220
3	2·016	0·1941	— 79·2	— 4·30	0·2203	+ 3·45	+ 56·9	0·1124	— 0·0000972
4	1·592	0·1652	— 79·2	— 4·30	0·1901	+ 3·28	+ 52·6	0·08949	— 0·0000726
5	1·045	0·1335	— 79·2	— 4·09	0·1506	+ 3·17	+ 66·1	0·07192	— 0·0000657
6	0·886	0·1284	— 79·2	— 3·42	0·1457	+ 4·08	+ 86·3	0·06259	— 0·0000509
7	0·461	—	—	—	0·1255	+ 3·67	+ 70·9	—	—
8	0·000 (geglüht)	0·0768	— 79·2	— 2·85	0·0914	+ 3·50	+ 86·5	0·03379	— 0·0000252

In den beiden letzten Kolonnen der Tabelle 1c sind unter β und γ diejenigen Zahlenwerte eingetragen, die in die Gleichung Molwärme = (spezifische Wärme) · (Molekulargewicht) $= 2\beta T + 3\gamma T^2$ eingesetzt, Werte für die Molwärmen ergeben, die den direkt experimentell festgestellten mittleren spezifischen Wärmen entsprechen. Demnach stellt diese Gleichung mit den der Tabelle zu entnehmenden Koeffizienten β und γ, die auf Grund unserer Ergebnisse zuständige Interpolationsformel für die Abhängigkeit der Molwärme von der Temperatur für jedes der untersuchten Präparate dar. In gleicher Weise wird der gesamte Wärmegehalt eines Mols des betreffenden Präparates durch $\mathfrak{E} = \beta T^2 + \gamma T^3$ wiedergegeben.

Tabelle 1d. $TiO_2 \mid H_2O$. Frisch bereitetes Präparat (vgl. die obere Titankurve der Fig. 2, Abschn. 10).

Nr.	N = Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol TiO_2	a = mittl. spez. Wärme im Temperaturintervall + 3·7° bis 80·2° C
1	5·067	0·665
2	2·338	0·4901
3	1·830	0·4395
4	1·111	0·3571
5	0·338	0·2379
6	0·011	0·1943
7	0·000 (geglüht)	0·1914 [1]

[1]) Im Temperaturintervall 3·76° bis 79·8°

d) In der Tabelle 1d ergänzen wir diese Daten durch die Messungsergebnisse von FATHALLA ALLAM[1]), die derselbe an Präparaten des Systems $TiO_2 \mid H_2O$ erhalten hat und die bisher in der Zeitschriftenliteratur nicht mitgeteilt wurden. Das Ausgangspräparat ist durch Fällung einer Titan(4)chloridlösung bei 0° C mit Natronlauge in grosser Verdünnung entstanden. Daraus sind dann durch Entwässerung im Tensieudiometer die einzelnen untersuchten Präparate hergestellt worden.

4. Interpolationstabellen.

Um die spezifische Wärme eines aus den untersuchten Metalloxyden und Wasser bestehenden Präparates von geringem Alterungsgrad angeben zu können, und um einen unmittelbaren Vergleich der untersuchten Systeme untereinander durchführen und etwaige allgemeine Gesetzmässigkeiten feststellen zu können, sind die erhaltenen Daten auf einfache übereinstimmende Werte von N und T (in absoluter Temperatur) interpoliert und in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben worden. Diese Tabellen sollen nicht die mittleren, sondern die wahren spezifischen Wärmen wiedergeben. In bezug auf die Systeme $ZrO_2 \mid H_2O$ und $ThO_2 \mid H_2O$ sind diese Zahlen auf dem Wege einer graphischen Interpolation gewonnen worden. Es wurden zunächst für jedes Präparat Kurven konstruiert, welche die Abhängigkeit der wahren spezifischen Wärme von der Temperatur so wiedergeben, dass sie den durch das Experiment gegebenen mittleren spezifischen Wärmen genügen. In bezug auf das System $SnO_2 \mid H_2O$ wurde so verfahren, dass an Stelle der graphischen Interpolation die im Abschn. 3 durch die Grössen β und γ charakterisierten Interpolationsgleichungen verwendet wurden. Beide Male wurde dann innerhalb der gleichen Temperatur auf die gewünschten N-Werte linear interpoliert. Durch Multiplikation des in der zweiten Kolonne aufgenommenen Molekulargewichts mit der spezifischen Wärme ergeben sich die Molwärmen[2]). Da die Bestimmung der wahren spezifischen Wärmen aus Messungen über mittlere spezifische Wärmen keine eindeutige Lösung hat, werden diese Tabellen im allgemeinen die integralen Wärmen, wie sie bei thermodynamischen Berechnungen not-

[1]) FATHALLA ALLAM, Zur Kenntnis des Systems Titan (IV)-Oxyd | Wasser mit besonderer Berücksichtigung der Schutzwirkung der „Titansäure" auf kolloides Antimon. Inaug.-Diss., Jena 1926. Vgl. auch A. GUTBIER und Mitarbeiter, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **162**, 87. 1927. **164**, 287. 1927. [2]) Bezüglich der anderen hiervon abgeleiteten Grössen vgl. G. F. HÜTTIG und H. WEHLING, loc. cit., Abschn. 6.

wendig sind, mit nahezu der gleichen Genauigkeit wiedergeben können, die das Experiment hatte, wohingegen die einzelnen der Tabelle entnommenen wahren spezifischen Wärmen mit einer etwas grösseren Unsicherheit behaftet sein müssen.

Tabelle 2a. $ZrO_2 \mid H_2O$.

N	Molekulargewicht	Spezifische Wärme für die absolute Temperatur $= T =$ 100	150	200	250	300	350
0·00	122·6	0·020	0·060	0·098	0·119	0·130	0·133
0·50	131·60	0·026	0·075	0·120	0·148	0·167	0·177
1·00	140·61	0·031	0·087	0·141	0·180	0·208	0·224
1·50	149·61	0·031	0·101	0·170	0·215	0·245	0·261
2·00	158·62	0·035	0·114	0·193	0·244	0·279	0·298
2·50	167·62	0·034	0·128	0·220	0·277	0·324	0·335
3·00	176·63	0·030	0·138	0·245	0·310	0·355	0·372
4·00	194·64	0·024	0·155	0·285	0·361	0·406	0·423
6·00	230·65	0·014	0·188	0·359	0·455	0·504	0·514

Tabelle 2b. $ThO_2 \mid H_2O$.

N	Molekulargewicht	Spezifische Wärme für die absolute Temperatur $= T =$ 100	150	200	250	300	350
0·00	264·12	0·025	0·036	0·047	0·054	0·060	0·063
0·50	273·12	0·031	0·044	0·058	0·069	0·078	0·085
1·00	282·13	0·036	0·053	0·070	0·084	0·099	0·111
1·50	291·13	0·038	0·062	0·084	0·104	0·122	0·136
2·00	300·14	0·038	0·071	0·102	0·126	0·145	0·158
2·50	309·14	0·036	0·079	0·119	0·148	0·167	0·179
3·00	318·14	0·035	0·086	0·134	0·167	0·188	0·200
4·00	336·15	0·033	0·100	0·164	0·205	0·230	0·242
6·00	372·17	0·029	0·127	0·224	0·280	0·314	0·326

Tabelle 2c. $SnO_2 \mid H_2O$.

N	Molekulargewicht	Spezifische Wärme für die absolute Temperatur $= T =$ 150	200	250	300	350
0·00	150·70	0·056	0·070	0·081	0·089	0·095
0·50	159·70	0·077	0·094	0·109	0·120	0·126
1·00	168·71	0·099	0·120	0·137	0·148	0·154
1·50	177·71	0·119	0·147	0·168	0·184	0·193
2·00	186·72	0·144	0·177	0·203	0·220	0·229
2·50	195·72	0·166	0·203	0·231	0·250	0·259
3·00	204·72	0·195	0·238	0·272	0·290	0·301

Ein Vergleich der Werte der Tabellen 2a, 2b und 2c mit solchen die bereits früher in unsystematischer Weise erhalten wurden[1]), ist

[1]) In bezug auf das System $ZrO_2 \mid H_2O$: G. F. Hüttig und H. Wehling, loc. cit., Abschn. 16 bis 20. In bezug auf das System $SnO_2 \mid H_2O$: A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1240, Abschn. 5. 1926.

schon im Hinblick auf die Verschiedenheit der Herstellungsvorschriften, bestenfalls nur in bezug auf die wasserfreien Präparate ($N = O$) möglich.

5. Versuch zur Aufstellung eines Grenzgesetzes über die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen der Metalloxydhydrate von ihrem Wassergehalt.

Für eine grössere Anzahl von Metalloxydhydraten, namentlich solcher Metalle, die in der vierten (oder einer dieser nicht allzu entfernten) Kolonne des periodischen Systems stehen, lässt sich vielfach innerhalb weiter Gebiete und mit hinreichender Näherung die Abhängigkeit des Wasserdampfdruckes p des Oxydhydrats von der Anzahl Mole Wasser N pro Mol Metalloxyd durch eine Beziehung

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k}{N} \quad [1] \qquad \text{(I)}$$

wiedergeben, wobei p_0 den Wasserdampfdruck des reinen Wassers bei der mit der Beobachtung von p gleichen Temperatur und k eine individuelle Konstante bedeutet, deren Wert übrigens aber auch bei fast allen hier interessierenden Systemen übereinstimmend zwischen 3 und 4 liegt.

Wenn auch bei der Anwendung dieser Gleichung auf Systeme der vorliegenden Art und ebenso auch bei der in diesem Abschnitt vorgenommenen Übertragung auf die spezifischen Wärmen uns osmotische Vorstellungen geleitet haben, so sei doch darauf hingewiesen, dass es für viele Anwendungen schliesslich belanglos ist, ob man diese Gleichungen als den Ausdruck einer zwischen den Molekülen des Metalloxyds und dem Wasser herrschenden osmotischen Beziehung auffasst, oder ob man sie lediglich als eine empirisch festgestellte Interpolationsformel betrachtet. Ausserdem sei betont, dass, wenn man selbst die Gültigkeit dieser Gleichung mit dem Vorwalten osmotischer Kräfte identifiziert, die Möglichkeit, die experimentellen Daten durch eine logarithmische Funktion wiederzugeben, noch kein Beweis für das Nichtvorhandensein von chemischen Verbindungen zwischen dem Metalloxyd und dem Wasser innerhalb des amorphen Stoffes ist. Sind chemische Verbindungen vorhanden, so tritt insofern eine Änderung ein, indem eine Annäherung an ein Verhalten beobachtet wird, das sich durch eine Beziehung $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k''}{N} - k'$ oder $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k_1}{N - k_2}$ zusammenfassen lässt[2]). Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Bodenkörper nur aus einer Phase besteht.

Nimmt man für die Systeme, für welche die obige Gleichung (I) ausreichende Gültigkeit besitzt an, dass die Veränderung des Dampfdruckes eines Oxydhydrats

[1]) G. F. Hüttig, Fortschr. d. Chem., Physik u. physikal. Chem. **18**, 17. 1924. Verlag Borntraeger, Berlin (auch als einzelne Abhandlung im Buchhandel). [2]) G. F. Hüttig und H. Garside, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **179**, 49. 1929, Abschn. 6.

gegenüber dem freien Wasser symbat geht mit einem erhöhten Druck unter dem die Moleküle innerhalb des Gels stehen, dass ferner die diesen Binnendruck hervorrufenden Kräfte nicht konstitutiv-chemischer, sondern osmotischer Natur sind, dass weiter diese Druckkräfte in erster Reihe in einer Veränderung der Wassermoleküle[1]) und nicht der Metalloxydmoleküle sich auswirken werden, bedenkt man ferner, dass bei der Entwässerung das noch zurückgebliebene Wasser insgesamt unter einem um so grösseren Druck stehen wird, je weiter die Entwässerung fortgeschritten ist und hält man sich schliesslich die Tatsache vor Augen, dass die spezifische Wärme des Wassers um so kleiner ist, je grösser der darauf lastende Druck ist, so gelangt man dazu, für die Beziehung zwischen spezifischer Wärme und dem Wassergehalt einen ähnlichen Zusammenhang zu vermuten, wie er in bezug auf den Dampfdruck und den Wassergehalt durch die Gleichung (I) wiedergegeben ist. Hierbei sind wir uns dessen voll bewusst, dass solche erste Versuche, die Zusammenhänge in einem Gebiet mit vielen und komplizierten funktionellen Beziehungen aufzudecken, bestenfalls zunächst nur eine erste näherungsweise Erfassung der Tatsachen sein können.

Im nachfolgenden soll geprüft werden, ob die der Gleichung (I) analoge Beziehung

$$\ln \frac{c_0}{c} = \frac{k'}{N} \qquad \text{(II a)}$$

die beobachteten Tatsachen wiederzugeben vermag. Hierbei bedeutet c_0 die Molwärme des reinen Wassers, welche eine kleine von dem Oxydhydrat $MeO_2 \,.\, N \,.\, H_2O$ aufgenommene Wassermenge hat und k' ist eine (die einzige) empirisch festgestellte Konstante. Setzt man definitionsgemäss $c = \frac{d\mathfrak{b}}{dN}$ (wobei $\mathfrak{b}$ die Molwärme des Oxydhydrats $MeO_2 \,.\, N \,.\, H_2O$ bedeutet), verwandelt man ferner die natürlichen Logarithmen in die dekadischen und setzt man hierbei $\frac{k'}{2{\cdot}303} = K$ und spezialisiert man schliesslich die Anwendung dieser Gleichung etwa auf den zwischen 0° und 100° C liegenden Temperaturbereich, wodurch also $c_0 = 18{\cdot}0$ festgelegt wird, so erhält man die Beziehung

$$\lg \left(\frac{d\mathfrak{b}}{dN}\right) = \lg 18{\cdot}0 - \frac{K}{N}. \qquad \text{(II b)}^{2})$$

Auf dem Wege einer Reihe von Mittelwertbildungen sind wir dazu gelangt, für die Temperatur $t = 27°$ ($T = 300°$) für $K = 0{\cdot}080$ zu setzen.

[1]) Vgl. K. Fajans, Naturwiss. **11**, 165. 1923. G. Tammann, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **174**, 231. 1928. [2]) Die direkte Beziehung $\mathfrak{b} = f(N)$ ist auf dem Wege einer Integration der Gleichung (II b) möglich, dieselbe kann jedoch nur mit Hilfe der „Funktionentafeln', von E. Jahnke und F. Emde (Verlag Teubner, Leipzig 1909, S. 21) durchgeführt werden. Für unsere Zwecke ist die Ausführung der Integration entbehrlich.

Tabelle 3.

N	$\Delta b/\Delta N$ für $\Delta N=1$ (ber.)	$ZrO_2 \mid H_2O$			$ThO_2 \mid H_2O$			$SnO_2 \mid H_2O$			$TiO_2 \mid H_2O$		
		b beob.	b [ber.]	Differenz	b [beob.]	b [ber.]	Differenz	b beob.	b [ber.]	Differenz	b [beob.]	b [ber.]	Differenz
0·00	0·00	[15·9]	(19·2)		[15·8]	(17·6)		[13·4]	(15·3)		[15·3]	(15·3)	
0·50	12·46	22·0	22·3	− 0·3	21·3	20·7	+ 0·6	19·1	18·4	+ 0·7	23·8	18·4	+ 5·4
1·00	14·97	29·2	29·2	± 0·0	27·9	27·6	+ 0·3	25·0	25·3	− 0·3	33·6	25·3	+ 8·3
1·50	15·92	36·7	37·0	− 0·3	35·5	35·4	+ 0·1	32·7	33·1	− 0·4	43·2	33·1	+10·1
2·00	16·42	44·3	45·1	− 0·8	43·5	43·5	± 0·0	41·1	41·2	− 0·1	53·0	41·2	+11·8
2·50	16·72	54·3	53·5	+ 0·8	51·6	51·9	− 0·3	48·8	49·6	− 0·8	62·9	49·6	+13·3
3·00	16·92	62·7	61·9	+ 0·8	59·8	60·3	− 0·5	59·4	58·0	+ 1·4	72·8	58·0	+14·8
4·00	17·19	79·0	79·0	± 0·0	77·3	77·4	− 0·1						
6·00	17·46	116·2	113·7	+ 2·5	111·2	112·1	− 0·9						

In der Tabelle 3 soll geprüft werden, inwieweit diese Gleichung mit stets demselben konstanten Zahlenwert die Molwärmen aller drei hier untersuchten Systeme wiederzugeben vermag.

Die Unterschiede zwischen den experimentell beobachteten und den nach Gleichung (IIb) berechneten Werten übersteigen bei den Systemen $ZrO_2 \mid H_2O$, $ThO_2 \mid H_2O$ und $SnO_2 \mid H_2O$ kaum den Beobachtungsfehler und der Sinn der Abweichungen ist über den gesamten Verlauf regellos positiv und negativ verstreut. In der Fig. 2 (Abschn. 10) sind die Zustandsdiagramme für die beiden erstgenannten Systeme gezeichnet, woraus man ersehen kann, dass die die Systeme $ZrO_2 \mid H_2O$ und $ThO_2 \mid H_2O$ charakterisierenden Kurven nahezu identisch sind; auch die Kurve, die das System $SnO_2 \mid H_2O$ betrifft, liegt nicht allzu weit entfernt. Wir zweifeln nicht, dass die obige Gleichung (II), die die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von dem Wassergehalt bei den drei genannten Systemen zumindest in erster Näherung weitgehend richtig erfasst und vermuten, dass auch die Ausdehnung dieser Gesetzmässigkeit auf Gebiete möglich sein wird, die durch ein gleiches Zustandsdiagramm gekennzeichnet sind ($La_2O_3 \mid H_2O$, $CeO_2 \mid H_2O$; vgl. die nachfolgenden Abschnitte).

Zum Vergleich sind der Tabelle 3 in gleicher Weise auch die Daten über das von F. Allam[1]) experimentell bearbeitete System $TiO_2 \mid H_2O$ angeschlossen, von dem es bekannt ist, dass sein Zustandsdiagramm sich weitgehend von den hier interessierenden Systemen unterscheidet (vgl. Fig. 2). Die sehr grossen und systematischen Ab-

[1]) F. Allam, vgl. Abschn. 3, Fussnote 1, S. 10.

weichungen zeigen, dass sich dieses System der aus den osmotischen Vorstellungen entwickelten Gleichung — welche Konstante man auch immer wählen möge — nicht anpasst, dass hingegen z. B. die Kapillaritätstheorie, die für ihr in den Kapillaren befindliches Wasser kaum eine wesentlich andere spezifische Wärme annehmen kann, als es das freie Wasser hat, hier die Erklärung geben könnte[1]). Im gleichen Sinne dürften die Verhältnisse bei den Oxydhydraten des im periodischen System noch oberhalb des Titans stehenden Siliciums liegen, welch letzteres System das klassische Schulbeispiel für die Kapillaritätsvorstellungen bildet[2]).

In bezug auf Gleichung (II) sei noch folgendes festgestellt: Diese Gleichung gibt lediglich die Veränderung der Wärmekapazitäten mit verändertem Wassergehalt an, sie sagt jedoch nichts aus über den Anfangswert, das ist die Wärmekapazität des wasserfreien Oxyds. Es ist unzulässig, diesen Wert mit der Molwärme des kristallisierten Oxyds zu identifizieren[3]). Aus der Tabelle 3 ist zu ersehen, dass die an den kristallisierten Oxyden beobachteten Werte (für ZrO_2: 15·9; ThO_2: 15·8; SnO_2: 13·4) stets niedriger liegen, als die für die Berechnung zweckmässig zu wählenden Ausgangswerte (für ZrO_2: 19·2; ThO_2: 17·6; SnO_2: 15·3). Falls die Anwendung der Gleichung (IIb) bis zur völligen Entwässerung zulässig ist, so kommen diese letzteren Werte den amorphen, in reversibler Weise entwässerten Oxyden zu. Ferner sei darauf hingewiesen, dass es keinen Widersinn darstellt, einerseits die Gleichung (II) bis zum Wert $N = \infty$ zu verwenden, wobei $\frac{db}{dN}$ den erwarteten Grenzwert $= 18{\cdot}0$ annimmt, und das andererseits für $N = 0$ auch $\frac{db}{dN} = \emptyset$ wird.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass Abweichungen von der Gleichung (II) in um so grösserem Masse auftreten werden, je älter das Präparat ist. Die Möglichkeit einer weiteren Vertiefung unserer Kenntnisse erblicken wir jedoch nicht auf dem hier eingeschlagenen Wege, sondern lediglich in der exakten zeitlichen Verfolgung der wahren spezifischen Wärmen eines alternden Präparates.

[1]) Auffallend ist es, dass die von F. Allam mitgeteilten spezifischen Wärmen solche Beträge haben, dass der Zuwachs des Systems um je 1 Mol Wasser immer noch eine etwas grössere Steigerung der Wärmekapazität bedingt, als es der Molwärme des reinen Wassers entsprechen würde. [2]) Vgl. J. S. Anderson, Z. physikal. Chem. **88**, 191. 1914. [3]) Vgl. hierzu G. F. Hüttig und H. Garside, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **179**, 49. 1929, Abschn. 2, Gruppe C.

6. Die experimentellen Ergebnisse der Messungen der Wasserdampfdrucke

sind in den elf Tabellen (4a bis 8b) mitgeteilt.

Diese Ergebnisse sind nach vier prinzipiell verschiedenen experimentellen Anordnungen gewonnen:

A. Nach der Methode der isobaren Entwässerung bei einem konstanten Wasserdampfdruck $p_{H_2O} = 10$ mm, wie dies in unseren früheren Arbeiten schon mehrfach beschrieben wurde. In den Tabellen 4a, 4b, 4c, 5a, 5b, 6 (Kolonne A), 7, 8a und 8b sind die so gewonnenen Ergebnisse mitgeteilt. Die in der Tabelle 6 (Kolonne A) angegebenen Werte sind nicht neu bestimmt worden, sondern durch Interpolation der von A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling[1]) an dem dort angegebenen Präparat B_0 (dessen Herstellungsvorschrift identisch ist mit derjenigen unserer Präparate) erhaltenen Ergebnisse gewonnen worden.

B. Nach einer Methode der isobaren Entwässerung, die sich von der vorangehenden dadurch unterscheidet, dass für jedes gemessene Wertpaar eine gesonderte Einwage genommen wurde, die vorher bei Zimmertemperatur bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrocknet wurde, wobei die Konzentration der Schwefelsäure so gewählt wurde, dass ein Präparat von der jeweils zur Untersuchung gewünschten Zusammensetzung resultierte. Eine Wasserabgabe des Präparates in der Apparatur fand also — abgesehen von der geringfügigen Menge, die zur Ausbildung des Wasserdampfdruckes von 10 mm notwendig war — hier nicht statt. Nur dort, wo es sich um Präparate mit einem Wassergehalt unterhalb 1 Mol H_2O auf 1 Mol MeO_2 handelte, ist die Entwässerung über Schwefelsäure etwa bis zu der Zusammensetzung $MeO_2 \,.\, 1\, H_2O$ vorgenommen und die restliche Entwässerung im Tensieudiometer durch schwache Temperatursteigerung durchgeführt worden. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 6 (Kolonne B) mitgeteilt.

C. Nach einer Methode die es erlaubt Präzisionsdruckmessungen auszuführen, wodurch es vor allem auch möglich wurde, für die Präparate von verschiedenem Wassergehalt die Dampfdrucke isotherm bei den niedrigen Temperaturen von 15°, 20° und 25° C zu messen. Die Präparate sind — soweit sie das System $SnO_2 \mid H_2O$

[1]) A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1236 (Tabelle 2). 1926.

betreffen — in gleicher Weise entstanden, wie dies bei der vorangehenden Methode beschrieben ist. Die Untersuchungsmethode selbst stimmt im Prinzip mit derjenigen überein, die in STÄHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden[1]) geschildert ist. Die nach dieser Methode gemessenen Werte sind in den Tabellen 4d, 5c und 6 (Kolonne C) aufgenommen.

D. Schliesslich stellen auch die Trocknungsverfahren über Schwefelsäure von bekannter Konzentration und bekannter Temperatur bis zur Gewichtskonstanz Dampfdruckbestimmungen dar, eine Methode, wie sie namentlich von R. ZSIGMONDY und seiner Schule ausgearbeitet[2]) und angewendet wurde. Unsere diesbezüglichen Messungsergebnisse sind in der Tabelle 6 (Kolonne D), bzw. bei der Beschreibung der Herstellung der Präparate $SnO_2 \mid H_2O$ (Abschn. 2) aufgenommen.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet: N = Anzahl Mole H_2O auf je 1 Mol MeO_2, die das Präparat mit einem Wasserdampfdruck $= p$[mm] bei der Temperatur $= t$[Grade Celsius] hat. k ist die aus den jeweiligen zusammengehörenden Werttripletts N, t und p auf Grund der Gleichung (I) (Abschn. 5) sich ergebende Konstante, r der aus den Wertzusammengehörigkeiten von p und t auf Grund der ZSIGMONDYschen Formel[3]) berechnete Kapillarradius. $\frac{\Delta \mathfrak{b}}{\Delta N}$ = Zuwachs der Wärmekapazität einer sehr grossen (unendlich grossen) Menge des Oxydhydrats, die N Mole H_2O auf je 1 Mol MeO_2 enthält, wenn sie insgesamt ein einziges Mol H_2O aufnimmt; diese Definition bedingt, dass der Wert von N sich infolge der Wasseraufnahme praktisch nicht ändert. a = Faktor des Korrektionsgliedes der NERNSTschen Gleichung $= \frac{6{\cdot}8 - \left(\frac{\Delta \mathfrak{b}}{\Delta N}\right) - 5{\cdot}0}{2 \cdot 4{\cdot}57 \cdot T}$; hierbei ist hier die von POLLITZER als richtiger bezeichnete Konstante 5·0, statt des in früheren Arbeiten eingesetzten Wertes 3·5, zugrunde gelegt, was aber bei unseren Ergebnissen in keinerlei Weise praktisch zur Auswirkung kommt. Q_0 [cal] $= 4{\cdot}57\ T\ (1{\cdot}75 \lg T + a\,T + 6{\cdot}4808 - \lg p$ [mm])

[1]) STÄHLER, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie (Vereinigung wiss. Verl., Berlin 1919). Bd. II, S. 13. Eine eingehende Beschreibung unserer Versuchsanordnung befindet sich in der Diss. von J. FICHMANN (Deutsche Technische Hochschule, Prag 1929). [2]) Vgl. z. B. R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 4. Aufl., S. 111. Otto Spamer, Leipzig 1922. [3]) R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 4. Aufl., S. 229. Otto Spamer, Leipzig 1922.

Tabelle 4a[1]). Ausgangspräparat: $ZrO_2 \cdot 12{\cdot}54\,H_2O$. Isobare Entwässerung bei $p = 10$ mm. Alter des Präparates zu Beginn der Versuchsreihe: 60 Tage. Alter des Präparates bei Beendigung der Versuchsreihe: 84 Tage.

Nr.	*t*	*N*	*k*	$r \cdot 10^8$	Nr.	*t*	*N*	*k*	$r \cdot 10^8$
1	13	5·44			16	46·5	1·89	3·9	—
2	14·8	5·16			17	50·5	1·80	4·1	4·10
3	16·6	4·43			18	52	1·73	4·0	3·93
4	19	4·00			19	54	1·65	4·0	3·73
5	20	3·97			20	63	1·56	3·8	3·06
6	21	3·80			21	65	1·51	4·4	2·96
7	21·8	3·67	—	15·9	22	75	1·37	4·6	2·43
8	22·5	3·43	—	14·9	23	87	1·15	4·4	1·95
9	25·4	2·98	—	12·0	24	97	1·01	4·3	1·66
10	28·4	2·72	—	9·8	25	110	0·89	4·2	1·40
11	30·2	2·51	—	7·8	26	116	0·80	—	1·30
12	36	2·34	—	6·68	27	131	0·68	—	1·15
13	40	2·14	—	5·73	28	147	0·60	—	0·99
14	42	2·10	3·8	5·35	29	162	0·52	—	0·90
15	45·5	1·995	4·0	4·70	30	176	0·50	—	0·86

Tabelle 4b. Ausgangspräparat: $ZrO_2 \cdot 12{\cdot}54\,H_2O$. Isobare Entwässerung bei $p = 10$ mm. Alter des Präparates zu Beginn: 120 Tage und bei der Beendigung 126 Tage.

Nr.	*t*	*N*
1	26·2	2·75
2	26·8	2·72
3	40·2	2·14
4	52·2	1·73
5	75	1·30
6	98	0·98
7	133	0·63

Tabelle 4c. Ausgangspräparat: $ZrO_2 \cdot 12{\cdot}54\,H_2O$. Isobare Entwässerung bei $p = 10$ mm. Alter des Präparates zu Beginn: 180 Tage und bei der Beendigung 195 Tage.

Nr.	*t*	*N*	*k*	$r \cdot 10^8$
1	32·4	2·55	—	8·70
2	42·7	2·03	3·7	5·16
3	62·8	1·48	4·1	3·10
4	76·8	1·31	4·5	2·36
5	107	0·86	3·9	1·25
6	145	0·66	—	1·00
7	etwa 200	0·32		

Tabelle 4d. Tensionskurven des $ZrO_2 \mid H_2O$. Alter des Präparates während dieser Versuchsreihe: 183 bis 189 Tage. — Diese Versuche sind innerhalb der in der Tabelle 4c wiedergegebenen Versuche ausgeführt worden.

Nr.	*N*	*t*	*p*	$\Delta b/\Delta N$ für $\Delta N = 1$	a[2])	Q_0
1	1·31	55·1	2·5	15·5	−0·004449	13530
2		62·2	4·1			13480
3		69·2	6·7			13400
4	0·86	97	5·6	14·5	−0·004085	14730
5		102	7·8			14670
6		109	11·42			14670
7	0·66	131	4·17	13·8	−0·003829	16380
8		139	6·89			16260
9		146	10·515			16160

[1]) Zu den Tabellen 4a bis 4d vgl. auch die Ergebnisse von A. Simon, Kolloid-Ztsch. 46, 163. 1928 an dem System $ZrO_2 \mid H_2O$, deren Veröffentlichung erst bei der Fertigstellung dieser Arbeit erfolgte. [2]) In den Tabellen 4d und 5c ist (im Gegensatz zu der Tabelle 6) bei der Berechnung der a-Werte noch die alte Konstante 3·5 und nicht die von Pollitzer empfohlene Konstante 5, verwendet worden, was aber für unsere Ergebnisse praktisch belanglos ist.

Tabelle 5a. Ausgangspräparat: $ThO_2 \cdot 5{\cdot}85\ H_2O$. Isobare Entwässerung bei $p = 10$ mm. Alter des Präparates zu Beginn: etwa 60 Tage.

Nr.	t	N	k	$r \cdot 10^8$	Nr.	t	N	k	$r \cdot 10^8$
1	15·1	4·35			15	73	1·17	3·9	
2	16·2	3·55			16	77	1·12	3·9	2·33
3	18	3·17			17	89	1·06	4·2	1·92
4	21	3·09		17·2	18	96·5	0·99	4·2	1·64
5	24·8	2·71		12·6	19	108	0·856	4·0	1·46
6	26·4	2·52		11·2	20	126	0·72		1·20
7	30·8	2·30		8·4	21	140	0·62		1·07
8	38	1·95		6·0	22	161·1	0·50		0·92
9	46	1·80	3·6	4·6	23	182·6	0·43		
10	48·5	1·69	3·6	4·3	24	203	0·38		
11	52	1·57	3·6	3·9	25	245·3	0·28		
12	58·5	1·495	3·9	3·4	26	290	0·202		
13	61·5	1·36	3·8	3·2	27	307	0·198		
14	72·5	1·22	3·9	2·5	28	378	0·05		

Tabelle 5b. Ausgangspräparat: $ThO_2 \cdot 5{\cdot}85\ H_2O$. Isobare Entwässerung bei $p = 10$ mm. Alter des Präparates zu Beginn: 180 Tage, bei der Beendigung: 195 Tage.

Nr.	t	N	k	$r \cdot 10^8$
1	16·1	4·01		
2	18·6	3·18		
3	30	2·37		8·8
4	47	1·82	3·8	4·5
5	57·5	1·55	4·0	3·4
6	71·5	1·32	4·2	2·6
7	93·5	0·99	4·1	1·76
8	137	0·57		1·06
9	182	0·43		
10	243	0·26		

Tabelle 5c. Tensionskurven des $ThO_2 \mid H_2O$. Alter des Präparates während dieser Versuchsreihe: 185 bis 192 Tage. — Diese Versuche sind innerhalb der in der Tabelle 5b wiedergegebenen Versuchsreihe ausgeführt worden.

Nr.	N	t	p	$\Delta b/\Delta N$ für $\Delta N = 1$	a	Q_0
1	1·55	47·2	5·53	15·8	− 0·004559	12680
2		51·2	7·07			12660
3		63·2	16·91			12500
4	0·99	84·0	5·60	14·9	− 0·004230	14180
5		89·2	7·65			14140
6		95·2	11·18			14080
7	0·57	130·5	5·50	13·2	− 0·003610	16310
8		140·6	11·92			16050
9		145·0	15·44			15990

Tabelle 6. Bei den Versuchsanordnungen B, C und D ist jedes durch einen gesonderten N-Wert gekennzeichnete Präparat gesondert hergestellt worden und es wurden sämtliche Messungen stets an dem 12. Tage ausgeführt. Vom 0. bis 12. Tage lag das Präparat über der zum Trocknen bestimmten Schwefelsäure.

N	$\Delta b/\Delta N$ $\Delta N = 1$ für $T = 300$	$-a \cdot 10^3$	Versuchsanordnung A		Versuchsanordnung B			Versuchsanordnung C						Versuchsanordnung D		
			t bei p_{H_2O} = 10 mm	Q_0	t bei p_{H_2O} = 10 mm	Q_0	k	$t = 15°$		$t = 20°$		$t = 25°$		% H_2SO_4	p_{H_2O} der H_2SO_4 bei $t = 20°$	Q_0
								p_{H_2O}	Q_0	p_{H_2O}	Q_0	p_{H_2O}	Q_0			
2·835	16·7	5·434	17·8	10·91	19·1	10·95	1·43	9·020	10·87	11·91	10·88					
2·512	16·5	5·361	22·6	11·11	23·1	11·12	1·88	7·181	11·04	9·325	11·06	11·60	11·10			
2·102	16·2	5·252	27·0	11·30	28·0	11·33	2·19	4·960	11·29	6·482	11·31	8·421	11·33	50·12	6·5	11·31
1·771	16·0	5·179	33·8	11·56	36·0	11·63	2·64	3·192	11·57	4·182	11·59	5·480	11·62			
1·512	15·7	5·069	40·6	11·84	41·2	11·86	2·68	2·022	11·87	2·541	11·93	3·480	11·93	65·65	1·8	12·13
1·242	15·4	4·960	51·9	12·27	51·0	12·24	2·83	1·020	12·30	1·260	12·38	1·690	12·40			
1·084	15·0	4·814	62·6	12·71	67·5	12·87	3·04	0·460	12·81	0·660	12·81	0·900	12·83	99·23	< 0·4	
0·802	14·4	4·595	97	13·99	99·5	14·07	3·46									
0·521	13·0	4·085	158	16·41	173·2	16·91	3·36									

Tabelle 7. Ausgangspräparat: $CeO_2 \cdot 4{\cdot}47\,H_2O$. Isobare Entwässerung bei $p = 10$ mm. Alter des Präparates zu Beginn 70 Tage, bei der Beendigung 77 Tage.

Nr.	t	N	k
1	19·1	4·101	
2	22·3	3·729	
3	25·1	3·357	
4	30·2	2·985	
5	36·1	2·613	3·9
6	44·2	2·241	4·3
7	58	1·869	4·2
8	73	1·497	4·9
9	99	1·125	4·8
10	156	0·753	4·5
11	292	0·381	

Tabelle 8 a. Ausgangspräparat: $La_2O_3 \cdot 3{\cdot}1\,H_2O$. Isobare Entwässerung bei $p = 10$ mm. Alter des Präparates zu Beginn 49 Tage, bei der Beendigung 56 Tage.

Nr.	t	N	k
1	21·1	2·86	
2	24	2·60	
3	32	2·34	
4	37·3	2·08	
5	49	1·82	4·0
6	62	1·56	4·4
7	75·2	1·30	4·4
8	98	1·04	4·4
9	133	0·78	4·2
10	208	0·52	
11	296	0·26	

Tabelle 8 b. Ausgangspräparat: $La_2O_2 \cdot 3{\cdot}1\,H_2O$. Isobare Entwässerung bei $p = 10$ mm. Alter des Präparates zu Beginn 115 Tage, bei der Beendigung 120 Tage.

Nr.	t	N
1	23·2	2·600
2	36·5	2·080
3	61·0	1·560
4	96·8	1·040
5	206	0·520

(NERNSTsche Gleichung[1]). Bei den Angaben „Alter" [Tagen] gilt stets das Datum der Fällung als Nullpunkt der Zählung.

Ausser diesen Versuchen wurden auch systematische Versuche an Präparaten des Systems $SnO_2 \mid H_2O$ durchgeführt, indem nach Beendigung der in Tabelle 6 (Kolonne B) angegebenen Versuche jedes Präparat in ein kleines Glasrohr eingeschmolzen wurde und hierauf während 5 Stunden auf 100° erhitzt, und dann neuerdings der Dampfdruck bestimmt wurde. Es zeigte sich durchweg eine Auflockerung des Wassers, wie dies durchaus der schon früher festgestellten Tatsache entspricht, dass hier das Endprodukt der Alterung Kassiterit neben freiem Wasser ist. Wir verzichten auf die tabellarische Wiedergabe dieser Versuchsreihen.

7. Zur Thermodynamik und Thermochemie des Systems $SnO_2 \mid H_2O$. Kritik der zur Bestimmung der Zustandsdiagramme verwendeten experimentellen Methoden.

In der Tabelle 6 (Abschn. 6) ist zu jedem p-t-Wertpaar der zugehörige Wert von Q_0 nach der NERNSTschen Gleichung ausgerechnet. Es bedeutet in unserem Falle Q_0 diejenige Wärmemenge [cal], die von dem System gebunden wird, wenn eine grosse (mathematisch gesprochen, unendlich grosse) Menge des Präparates von einer Zusammensetzung $SnO_2 . N . H_2O$ bei konstantem Gleichgewichtsdruck und bei dem absoluten Temperaturnullpunkt 1 Mol H_2O an die Dampfphase abgibt. Die Betrachtung einer grossen Menge des Präparates (die übrigens auch bei uns bei den in den Kolonnen B und C wiedergegebenen Messungen realisiert war) ist deshalb erwünscht, um eine Veränderung des N-Wertes als Folge der thermischen Dissoziation praktisch auszuschliessen, da die Annahme einer gegenteiligen Sachlage lediglich Komplikationen in den Überlegungen bedingen würde. Die gleiche Vorstellung war für uns selbstverständlich auch bei der Einrichtung der Formel massgebend, nach der die a-Werte berechnet wurden (vgl. Abschn. 6). Die Berechtigung der Anwendung der NERNSTschen Gleichung ist lediglich an die Bedingung geknüpft, dass der betrachtete chemische Vorgang — also in unserem Falle die thermische Dissoziation des Wassers — im

[1]) Die Einzelheiten über die Bedeutung der Werte a und Q_0 müssen etwa in der Arbeit von W. BILTZ und G. F. HÜTTIG, loc. cit., die Werte $\frac{\Delta b}{\Delta N}$ in der Arbeit von G. F. HÜTTIG und H. GARSIDE, loc. cit., Abschn. 7, eingesehen werden.

Tabelle 9.

	$N=$	2·835		2·512		2·102		1·771	
		Q_0	Δ	Q_0	Δ	Q_0	Δ	Q_0	Δ
Versuchsanordnung	A	10·91	+ 0·01	11·11	+ 0·02	11·30	− 0·01	11·56	− 0·0
	B	10·95	+ 0·05	11·12	+ 0·03	11·33	+ 0·02	11·63	+ 0·0
	C 15°	10·87	− 0·03	11·04	− 0·05	11·29	− 0·02	11·57	− 0·0
	C 20°	10·88	− 0·02	11·06	− 0·03	11·31	± 0·00	11·59	± 0·0
	C 25°	—	--	11·10	+ 0·01	11·33	+ 0·02	11·62	+ 0·0
Q_0-Mittel		10·90		11·09	—	11·31	—	11·59	
Versuchsanordnung D		—	—	—	—	11·31	—	—	—

thermodynamischen Sinn reversibel ist. Das würde also in unserem Falle der Forderung gleichkommen, dass von dem Beginn der Wasserabgabe bis zur Beendigung des entgegengesetzten Prozesses einer Wiederaufnahme das Gesamtsystem keinerlei Zunahme der Entropie erleidet, also freiwillig verlaufende irreversible Prozesse nicht stattfinden. Hingegen ist es für die Anwendung des Wärmesatzes völlig belanglos, ob die kondensierten Phasen ihrerseits sich im Zustand ihrer grössten Stabilität befinden, wie es ja das bekannte Schulbeispiel erläutert, dass das Benzol sich sehr wohl der Dampfdruckformel anpasst, ohne selbst im thermodynamischen Sinn ein stabiler Stoff zu sein. Ebensowenig beeinträchtigen „Alterungsvorgänge", die zwar stattfinden, sich aber erst in einer im Vergleich zu der Dauer der Einstellung des Dampfdruckes viel längeren Zeit nachweisbar auswirken, die Anwendbarkeit. Dieser Umstand ist es überhaupt, der eine Anwendbarkeit der auf dem zweiten und dritten Hauptsatz (Nernstscher Wärmesatz) der Thermodynamik basierenden Prinzipien auf kolloide Systeme zulässt[1]).

In der Tabelle 9 sind für die Präparate mit übereinstimmenden N-Werten je in einer Kolonne die Werte für die Wärmetönung Q_0 (in grossen Calorien) für die Zwecke eines Vergleichs zusammengestellt.

Man entnimmt dieser Zusammenstellung, dass bei den Präparaten, deren Wassergehalt zwischen 0·8 und 2·8 (und wohl auch noch darüber unbegrenzt hinaus) liegt, die nach den drei untereinander völlig verschiedenen Methoden A, B und C, sowie auch die innerhalb der mit der Methode C allein erhaltenen Q_0-Werte unter-

[1]) Ein Versuch zu einem Grundriss der Thermodynamik kolloider Systeme, die den obigen Anforderungen entsprechen, ist gegeben bei G. F. Hüttig und M. Lewinter, Z. angew. Chem. 41, 1034, Abschn. 2. 1928.

Zusammenstellung der Q_0-Werte.

1·512		1·242		1·084		0·802		0·521	
Q_0	Δ	Q_0	Δ	Q_0	Δ	Q_0	Δ	Q_0	Δ
11·84	− 0·05	12·27	− 0·05	12·71	− 0·10	13·99	− 0·04	16·41	− 0·25
11·86	− 0·03	12·24	− 0·08	12·87	+ 0·06	14·07	+ 0·04	16·91	+ 0·25
11·87	− 0·02	12·30	− 0·02	12·81	± 0·00				
11·93	+ 0·04	12·38	+ 0·06	12·81	± 0·00				
11·93	+ 0·04	12·40	+ 0·08	12·83	+ 0·02				
11·89	—	12·32	—	12·81	—	14·03	—	16·66	
12·13									

einander meist weniger abweichen als derzeit der experimentelle Fehler, der genauesten direkten thermochemischen Messungen unter den günstigsten Umständen beträgt. Innerhalb jeder Kolonne ist der Mittelwert, der aus den genannten Messungen erhaltenen Q_0-Werte gebildet und zu jedem experimentell ermittelten Wert ist die Abweichung von diesem Mittel beigefügt.

Aus den in der Tabelle 9 aufgenommenen Ergebnissen folgern wir aber ferner, dass alle unsere drei experimentellen Methoden innerhalb des angegebenen Intervalls für N, ohne eine Zunahme der Entropie, der in Untersuchung befindlichen Systeme gearbeitet haben, also alle diese Systeme in jedem Zeitpunkt, sowohl verglichen untereinander als auch innerhalb des gleichen Präparates stets „unverändert" vorlagen.

Ein thermodynamisch reversibles System muss mit derselben Bestimmtheit, mit der die thermodynamischen Hauptsätze gelten, für die verschiedensten p-t-Gleichgewichtswerte stets den gleichen daraus berechneten Q_0-Wert ergeben. Umgekehrt ist der Rückschluss aus der Übereinstimmung der berechneten Q_0-Werte auf die Unveränderlichkeit der Entropie bei dem betrachteten Prozess (wie dies oben geschehen ist) nicht eindeutig, indem verschiedene willkürliche, keinerlei thermodynamischen Gleichgewichten entsprechende Wertpaare zufällig auch gleiche Q_0-Werte ergeben könnten. Die Richtigkeit dieses Rückschlusses ist erst dann gewährleistet, wenn eine direkte thermochemische Bestimmung das mit den berechneten Q_0-Werten übereinstimmende Ergebnis zeitigt. Indessen kann wohl in unserem Falle nicht angenommen werden, dass unsere an sämtlichen Präparaten erhaltenen Q_0-Werte zufällig übereinstimmen (die obige Tabelle 9 enthält 36 solcher übereinstimmender Werte). Bedenkt man

überdies, dass wir auch auf anderem Wege schliessen konnten, dass die Alterungsvorgänge der von uns untersuchten Präparate nur sehr langsam vor sich gehen (vgl. Abschn. 9), und dass schliesslich die Reversibilität von uns auch direkt experimentell festgestellt werden konnte, so verbieten sich jedwede weiteren Zweifel.

Ein wesentliches Auseinandergehen zeigen lediglich die bei höherer Temperatur erhaltenen Q_0-Werte des Präparates $SnO_2 \,.\, 0{\cdot}521\, H_2O$. Hier zeigt das Messverfahren A, das die zu untersuchende Substanz (im Gegensatz zum Messverfahren B) über lange Zeiträume auf hoher Temperatur hält, eine Entropievermehrung in Form einer Auflockerung des Wassers, worin ja — wie in unserer Abhandlung über das System $SnO_2 \,|\, H_2O$ gezeigt wurde — der Alterungsprozess besteht. In diesen Gebieten ist das Messverfahren A nur noch für Vergleichszwecke zu gebrauchen, wohingegen das Verfahren B Ergebnisse zeitigen wird, die an jene Ergebnisse näher herankommen, die bei unveränderter Entropie erhalten werden würden.

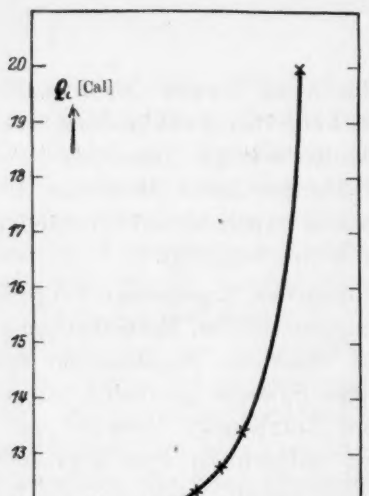

Fig. 1.

In der Fig. 1 sind die Q_0-Werte in der Abhängigkeit von N gezeichnet. Man erhält eine Kurve, die selbst bei schärfster Analyse keinerlei Diskontinuität aufweist. Das System $Fe_2O_3 \,|\, H_2O$ zeigt hierin ein wesentlich anderes Verhalten. Die Bildungswärme irgendeines Präparates von der Zusammensetzung $SnO_2 \,.\, N \,.\, H_2O$ ist dann durch einen Ausdruck $\int_0^N Q_0 \cdot dN$ gegeben. Da die Q_0-Werte in den Grenzen $N = 0$ bis etwa $N = 0{\cdot}8$ gar nicht oder nur unsicher bestimmt sind, ist einstweilen eine praktische Anwendung nur für Reaktionen, die zwischen Präparaten von verschiedenem (aber nicht allzu kleinem) Wassergehalt vor sich gehen, möglich. Für die Anwendung in der Richtung steigender N-Werte ist keine Grenze vorhanden, indem das Q_0 sich hier ständig der Verdampfungswärme des reinen Wassers nähert.

Auffallend sind die Abweichungen, die man gegenüber den anderen Messmethoden erhält, wenn man den Dampfdruck der über Schwefelsäure getrockneten Präparate gleich dem Wasserdampfdruck dieser Schwefelsäure bei der gleichen Temperatur setzt (vgl. Tabelle 9). In allen unseren Fällen hat es sich herausgestellt, dass dort, wo innerhalb der betrachteten Zeiträume und der Genauigkeit der analytischen Wägung bereits eine Konstanz des Gewichts vorgetäuscht wird, bei direkter manometrischer Messung des Druckes bei der gleichen Temperatur das zu trocknende Präparat immer noch einen merklich höheren Dampfdruck als die zur Trocknung benutzte Schwefelsäure hatte. Bei dieser Anordnung D dauert die Einstellung auf das Gleichgewicht ungewöhnlich lange und die Schwefelsäure zeigt in den höheren Konzentrationen praktisch kaum sich untereinander unterscheidende Ergebnisse. Man wird sich bei Anwendung dieses Verfahrens stets sehr eingehend vergewissern müssen, ob tatsächlich schon der angestrebte Gleichgewichtszustand erreicht ist, und wird hier stets auch zum Vergleich Einstellungen „von oben" heranziehen müssen und wird die Unterschiede gegenüber der Einstellung „von unten", die sich bei der extrem langen Einstellungsdauer hier leicht in höherem Masse ergeben können, nur sehr vorsichtig auf andere Ursachen zurückführen. Diesbezügliche systematische Untersuchungen sind hier geplant.

Ebenso planen wir in bezug auf die Entwässerungsverfahren durch „Ausschütteln" die Ausführung systematischer Versuche mit verschiedenen Ausschüttelungsflüssigkeiten und verschiedenem Wassergehalt, um daran zu sehen, in welcher Relation die so erhaltenen Entwässerungsstufen zu dem für das gleiche Präparat zuständigen Gleichgewichtsdruck stehen. Nach H. Kraut[1]) gibt dieses Verfahren bei der Frage über die chemische Zusammensetzung eines amorphen Metallhydroxyds direkt und eindeutig Auskunft. Es wird hier angenommen, dass in einem Metallhydroxydgel ein in bestimmter Weise umschriebener Anteil des Wassers chemisch gebunden, der Rest des Wassers jedoch in anderer Form (adsorbiert, imbibiert) enthalten ist. Nun wird von einem weitgehend getrockneten Aceton behauptet, dass es lediglich das nicht chemisch gebundene Wasser (dieses aber vollständig) herausholt, hingegen das chemisch gebundene Wasser (ebenso vollständig) in dem Gel zurücklässt. Bei dem isobaren Wasserabbau

[1]) H. Kraut, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 2541. 1926. Vgl. die Wiederholung derselben Gedankengänge bei F. Adickes, Z. angew. Chem. **41**, 1335. 1928.

(das sind die von uns als A und B bezeichneten Versuchsanordnungen) wird hingegen mit der Möglichkeit gerechnet, dass Anteile des chemisch gebundenen Wassers bereits entfernt werden, bevor noch das gesamte chemisch gebundene Wasser entfernt ist, also jenes einen grösseren Dampfdruck besitzt als dieses. Wir glauben mit unseren Versuchen hinlänglich sichergestellt zu haben, dass unser Entwässerungsverfahren reversibel, also ohne Entropieänderung, d. h. ohne „Veränderung" des Stoffes, stattgefunden hat. Wenn das Acetontrocknungsverfahren dasselbe leistet (und auf die unversehrte Erhaltung des Präparates kommt es ja hier an), so würde der obige von H. KRAUT für möglich gehaltene Unterschied der Entwässerung durch Aceton einerseits und auf dem Wege des isobaren Abbaues andererseits die Voraussetzung zu einem Perpetuum mobile der zweiten Art ergeben.

Auf gleichartig hergestellte Gele angewendet, kann demnach das Acetontrocknungsverfahren hier nur zu den gleichen Präparaten führen wie die Methoden A, B und C, oder aber zu schlechteren Präparaten, d. h. solchen, die unter Entropievermehrung des Systems entstanden sind; das letztere hat übrigens wenig Wahrscheinlichkeit.

8. Der Verlauf der Zustandsdiagramme der Systeme $ZrO_2 \mid H_2O$, $ThO_2 \mid H_2O$ und $La_2O_3 \mid H_2O$.

Während die Abhängigkeit der molaren Wärmen unserer Präparate dieser Systeme von dem Wassergehalt $= N$ (das $La_2O_3 \mid H_2O$ ist hierbei nicht untersucht worden) sich übereinstimmend durch die Beziehung $\ln \frac{c_0}{c} = \frac{0{\cdot}1843}{N}$ (auf den natürlichen Logarithmus umgeformte Gleichung (IIb) des Abschn. 5) zum Ausdruck bringen liess, ist es in gleicher Weise möglich, die Dampfdrucke p dieser Präparate in einer Abhängigkeit von N durch die bekannte Beziehung (vgl. Abschn. 5) $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{4{\cdot}0}{N}$ für weite Gebiete mit grosser Näherung an die direkt experimentell bestimmten Werte wiederzugeben. Auf eine tabellarische Gegenüberstellung der für die einzelnen Temperaturen im isobaren Abbau beobachteten und nach obiger Gleichung berechneten N-Werte glauben wir verzichten zu können.

Die Übereinstimmung gilt herab bis zu einer Temperatur von etwa unterhalb 40° (vgl. Abschn. 10, Fig. 2), wo also bereits die Kapillaritätstheorie zuständig wird und hinauf bis zu einer Temperatur, über die hinaus unsere Versuchsergebnisse keine thermodynamischen

definierten, sondern nur Vergleichsgrössen darstellen (etwa 100°, vgl. Abschn. 7), wie im übrigen ja auch sonst von einer osmotischen Formel keine Gültigkeit bis zu hohen Konzentrationen verlangt wird.

Andererseits darf nicht übersehen werden, dass alle aus den Beobachtungsdaten direkt berechneten k-Werte (vgl. Abschn. 6, die Tabellen 5 bis 8) doch noch einen kleinen, aber deutlichen Gang zeigen, der überall bei den hier genannten Systemen bei etwa $N=1$ zu einem Maximum führt. Leider aber liegen diese Werte schon nahe an 100° C und man kann sich leicht überlegen, dass ein beginnendes irreversibles Altern sich gleichfalls in einer Herabminderung der k-Werte auswirken muss.

Wir haben es bisher grundsätzlich vermieden, in der Konstante k der Gleichung (I) (Abschn. 5), also bei diesen Systemen $k=4{\cdot}0$, zunächst etwas anderes als eine empirisch festgestellte Konstante zu erblicken, zumal die osmotischen Vorstellungen auf so grosse Bereiche ausgedehnt, doch nur noch qualitativen Wert besitzen können. Da bei der Bildung des Molverhältnisses $K:N$ das Wasser unbedingt seiner Dampfform entsprechend monomolekular einzusetzen ist $(H_2O)_1$, so würde, für den Fall, dass k kleiner als 1 ist, eine Assoziation der Metalloxydmoleküle (also $(MeO_2)n$, wobei n grösser als 1), hingegen für den Fall k grösser als 1, eine Dissoziation gefolgert werden müssen. Bei gewissen Metallalkylen[1]) ist k kleiner als 1 (etwa 0·5). Bei allen bisher von uns untersuchten Systemen, also auch den Oxydhydraten, trifft jedoch das Gegenteil zu. Dieses Ergebnis als eine Dissoziation des Oxyds innerhalb des Gels zu deuten, erschien uns bis jetzt absurd. Indessen haben die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen (vgl. Abschn. 9, S. 30, Fussnoten 1 bis 3), insbesondere von Forster, hier vielleicht eine Aufklärungsmöglichkeit angebahnt. Nach Forster besitzt geglühtes kristallisiertes Zinndioxyd eine erheblich kleinere Gitterkonstante als ein durch langsames Altern entstandenes Präparat. Nun sind bisher alle bekannten Fälle von Gitterdehnungen[2]) so zustande gekommen, dass irgendeine zwischengelagerte Molekülart auf dem Wege einer Verdampfung (manchmal auch einer vorsichtigen Herauslösung) entfernt wurde. So wird man wohl auch in unseren Fällen vermuten müssen, dass im Gelzustand sich das Wasser zwischen

[1]) F. Hein, bisher unveröffentlicht. Vorgetragen auf der Tagung der mitteldeutschen Chemiedozenten in Leipzig 1929. [2]) Auch in unserem Laboratorium liegt diesbezüglich ein grösseres bisher nicht veröffentlichtes experimentelles Material vor.

die Atome eines Metalloxydmoleküls einlagern oder hindurchpassieren kann, und so die einzelnen Atome des gleichen Moleküls in grösserer Entfernung auseinander hält. Osmotisch würde sich dies auf Grund einer analogen Betrachtung, wie sie von uns für die in einem Kristallgitter vagabundierenden Gitterbestandteile angestellt wurde, in gleicher Weise wie eine Dissoziation auswirken. Im extremsten Grenzfalle könnte dann der k-Wert für Oxydhydrate vom Typus Me_2O_3 im Maximum den Wert 5, beim Typus MeO_3 den Wert 4 und beim Typus MeO_2 den Wert 3 annehmen. Unsere für letzteres System festgestellte Konstante bewegt sich bei SnO_2 in der Nähe dieses Grenzwertes, liegt jedoch für ThO_2 und ZrO_2 noch etwas höher. Hingegen wird frisch bereitetes TiO_2-Hydrat vollkommen gut durch die Konstante $k=2$ wiedergegeben, bei $SiO_2 \mid H_2O$ liegt sie noch tiefer[1]), so dass man also in dieser Kolonne des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht auch mit einem steigenden Auflockerungsvermögen seitens des Wassers zu rechnen hätte[2]).

9. Die Vorgänge des „Alterns".

Wenn man die t-N-Kurven vergleicht, die an dem System $ZrO_2 \mid H_2O$ einerseits zwischen dem 60. und 84. Tage (Tabelle 4a) und andererseits zwischen dem 180. und 195. Tage ihres Bestehens (Ta-

[1]) Berechnet aus den Versuchen von Anderson, loc. cit. Vgl. hierzu auch die osmotischen Messungen an den Systemen $SiO_2 \mid H_2O$ von R. Willstätter, H. Kraut und K. Lobinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 2280. 1928.

[2]) Bei den Oxydhydraten der verschiedenen Metalle sind bis jetzt die nachfolgenden (geklammert beigefügten) Werte für k gemessen worden: Zink (<1), Aluminium (1), Silicium (<1), Titan (2), Zirkonium (4·1), Zinn (2·8), Cer (4·2), Thorium (3·6), Wolfram (2·5), Eisen (3·8 bis 5·5). Zu beachten ist, dass der mathematische Charakter der Funktion, die die k-Werte mit den direkt experimentell erhaltenen Daten verbindet, so beschaffen ist, dass kleine Unterschiede in den experimentellen Ergebnissen sich in grossen Veränderungen der daraus berechneten k-Werte ausdrücken, während umgekehrt sich verschiedene untereinander deutlich unterscheidende k-Werte für die Wiedergabe der gleichen experimentellen Ergebnisse allenfalls noch brauchbar sein werden. Ferner darf nicht übersehen werden, dass die hier betrachteten Grundlagen lediglich auf die Verhältnisse innerhalb der Primärteilchen Rücksicht nehmen können, wohingegen die Auswirkung eines durch das Vorhandensein von Sekundärteilchen bedingten Gefüges unberücksichtigt bleibt. Diese letzteren Einflüsse werden sich — wenn auch mit relativ geringeren Effekten — über die von uns betrachteten Erscheinungen überlagern und im Sinne einer Erhöhung unseres k-Wertes wirken. Ebenso würde sich eine teilweise ortsfeste chemische Bindung des Wassers als eine Erhöhung des k-Wertes auswirken.

belle 4c) gemessen wurden, und wenn man in gleicher Weise die t-N-Kurven, die an dem System $ThO_2 \mid H_2O$ von einem Alter von etwa 60 Tagen (Tabelle 5a) und einem solchen von 185 bis 195 Tagen (Tabelle 5b) gemessen wurden, zum Vergleich heranzieht, so ergibt sich zwischen diesen zeitlich immerhin doch recht weit auseinander liegenden Messungsreihen kaum eine sicher nachweisbare reelle Veränderung der beobachteten Kurven. Wenn wir uns ferner vor Augen halten, dass die frisch bereitete 0°-Zinnsäure MECKLENBURGS kurz nach ihrem Entstehen[1]) sich in bezug auf die t-N-Kurve nur sehr wenig unterscheidet von dem gleichen Präparat in einem Alter von 13 Jahren[2]), so müssen wir den Schluss ziehen, dass die durch die Alterung hervorgerufenen Vorgänge bei Zimmertemperatur nur relativ sehr langsam vor sich gehen. Demnach hat die Veränderung während der Dauer der Messungsreihen keinerlei Bedeutung (vgl. Abschn. 7) und die erhaltenen Ergebnisse sind bei Präparaten mit eindeutig bestimmter Darstellungsvorschrift durchaus wohldefinierte und reproduzierbare Grössen. Voraussetzung hierbei ist allerdings, dass die Aufbewahrung bei Zimmertemperatur in einem allseitig verschlossenen Raume (zwecks Beibehaltung des gleichen Wassergehalts) erfolgt, und dass das Präparat auch während der Messung nicht oder nur kurze Zeit auf höhere Temperaturen (über 100°) gebracht wird.

Die geringe Veränderung der t-N-Kurven lässt allerdings zunächst keinen eindeutigen Rückschluss zu, dass sie parallel geht mit einer geringen Veränderung sämtlicher übrigen Eigenschaften. Bei dem System $Fe_2O_3 \mid H_2O$ sind Fälle beobachtet worden, bei denen sich die Alterung in geringfügigen Veränderungen in der t-N-Kurve ausdrückte, die gleichzeitigen Änderungen der spezifischen Wärmen und der übrigen Eigenschaften aber relativ recht gross waren. Indessen zeigen gerade die Eisenoxydhydrate gegenüber den übrigen bisher untersuchten Metalloxydhydraten auch sonst ganz ungewohnte Erscheinungen. Bei den hier besprochenen Systemen konnten wir uns experimentell überzeugen, dass sich auch die spezifischen Wärmen bei Zimmertemperatur nur sehr langsam ändern, und dass auch vorübergehende Temperaturerhöhungen hieran nichts ändern.

[1]) Ist identisch mit dem in dieser Abhandlung gemessenen Präparat, sowie dem in der Abhandlung GUTBIER, HÜTTIG und DÖBLING, loc. cit., als B_0 bezeichneten Präparat. [2]) Ebenda als Präparat D_0 aufgenommen. Vgl. Fig. 2, S. 1237, Abschn. 2.

Bei dem System $SnO_2 \mid H_2O$ konnten wir — namentlich gestützt auf den glücklichen Umstand, dass uns Präparate in einem Alter von 13 Jahren zur Verfügung standen — feststellen, dass das Endprodukt der Alterungsreihe kristallisiertes Zinndioxyd neben freiem Wasser ist. Bei dem System $TiO_2 \mid H_2O$ konnte F. Allam nachweisen, dass die Alterung in einer allmählichen Bildung von wasserfreiem Anatas besteht, der bei höherer Temperatur in Rutil übergeht. Auf Grund einer grossen Reihe von Analogien glauben wir den Schluss ziehen zu müssen, dass unter den gewöhnlichen Umständen auch für die Oxydhydrate des Thors, Zirkons, Titans und Siliciums das Endprodukt der Alterungsreihe, das kristallisierte Dioxyd neben freiem Wasser ist. In den Zustandsdiagrammen würde sich demnach der Alterungsvorgang so ausprägen, dass alle ursprünglichen t-N-Kurven (vgl. Fig. 2) mit der Zeit kontinuierlich in die den Zustand des reinen Wassers kennzeichnenden Geraden A übergehen. Bei den Systemen $SnO_2 \mid H_2O$ konnte nachgewiesen werden, dass dieser Übergang auf dem einfachsten direkten Wege erfolgt. Die einzelnen Stadien der Alterung scheinen bestimmten kontinuierlich und eindimensional aneinander gereihten Punkten, die zwischen dem Entstehungszustand und dem Endzustand liegen, eindeutig zugeordnet werden zu können. Bei den Systemen $ZrO_2 \mid H_2O$ und $ThO_2 \mid H_2O$ zeigen die t-N-Kurven der jüngsten von uns untersuchten Präparate ganz kleine Abweichungen von dem glatten Verlauf, die dann bei den älteren Präparaten auf dem Wege einer geringfügigen Verfestigung des Wassers zu verschwinden scheinen. Sehr wichtig und anscheinend von recht allgemeiner Gültigkeit für alle Systeme, für die das kristallisierte wasserfreie Oxyd der stabilere und stabilste Zustand ist, sind die Beobachtungen, die J. Böhm[1]) und unabhängig hiervon R. Forster[2]) an den Zinndioxydhydraten und Glocker[3]) an den Eisenoxydhydraten gemacht hat, denen zufolge aus dem amorphen Zustand zunächst ein kristallisiertes Oxyd mit gedehntem Gitter entsteht (vgl. Abschn. 8).

Vollziehen sich die Alterungsvorgänge der einmal durch Fällung entstandenen und auf einen konstanten Wassergehalt gebrachten Präparate bei Zimmertemperatur nur recht langsam, so sind die Unterschiede des Alterungsgrades und vielleicht auch der konstitutionellen

[1]) J. Böhm, Kolloid-Ztschr. **42**, 276. [2]) R. Forster, Physikal. Ztschr. **28**, 151. [3]) Mitgeteilt von A. Simon und Th. Schmidt, Erg.-Bd. der Kolloid-Ztschr. **36**, Zsigmondy-Festschrift, S. 73.

Beschaffenheit des eben entstandenen Präparates sehr gross, wenn die Herstellungsbedingungen, insbesondere die Fällungstemperatur, variiert wird[1]). Ein Vergleich der Zustandsdiagramme der von A. Gutbier und Mitarbeiter (loc. cit.) kalt gefällten Zinnsäure B_0 und der heiss gefällten Zinnsäure A_{100}, oder der Vergleich der von F. Allam kalt gefällten Titansäure A_0 und der heiss gefällten Titansäure C_{100} (vgl. diesbezüglich die Darstellung in der nachfolgenden Fig. 2), beweisen dies auf das anschaulichste für die uns hier interessierenden Systeme. Ebenso unterscheiden sich die von Hüttig und Wehling (loc. cit.) an den Zirkonoxydhydraten aufgenommenen Zustandsdiagramme im Hinblick auf die Verschiedenheit der Herstellungsbedingungen deutlich von den in dieser Arbeit gegebenen Daten.

10. Vergleich der Zustandsdiagramme der Oxydhydrate der verschiedenen Metalle.

Ein solcher Vergleich hat nur dann einen Sinn, wenn er zwischen Präparaten von übereinstimmenden Alterungsgraden vorgenommen wird. Eine solche „Übereinstimmung" ist derzeit nur so ausführbar, dass man sich bemüht, das in jedem System „jüngste" Präparat in Vergleich zu ziehen (vgl. Abschn. 1). In diesem Sinne ist in der Fig. 2 (t-N-Diagramme) eine Zusammenstellung der Oxydhydrate des Thoriums, Zirkoniums, Titans und Siliciums vorgenommen. Die den Kurven für Zirkonium und Thorium zugrunde liegenden Daten sind den in dieser Abhandlung (Abschn. 6) gegebenen Tabellen entnommen, die Daten für das Titan entstammen der Arbeit von F. Allam (loc. cit.), wobei die obere Kurve dessen kalt gefälltes Präparat A_0, die untere Kurve das heiss gefällte Präparat C_{100} darstellt. Die für das Silicium eingezeichnete Kurve ist durch eine näherungsweise Umrechnung der Versuche von J. Anderson (loc. cit.) zustande gekommen.

Alle Kurven zeigen übereinstimmend den Charakter, wie wir ihn bisher an amorphen kolloiden Metalloxydhydraten kennen gelernt haben. Man sieht, dass die das Zirkon und Thor kennzeichnenden Kurven nahezu identisch sind. Ebenso fällt die Lanthankurve direkt zwischen die beiden genannten Kurven (in der Fig. 2 nicht gezeichnet, vgl. Abschn. 6, Tabelle 8a). Die Kurve des Cers (mitgeteilt durch Abschn. 6, Tabelle 7) liegt im Vergleich zu diesen Kurven ein wenig

[1]) Vgl. z. B. van Bemmelen, Z. anorgan. Chem. **49**, 125. 1906. Im gleichen Sinne liegen zahlreiche Beobachtungen von R. Willstätter und H. Kraut.

nach rechts oben verschoben, wohingegen die Zinnkurven (Abschn. 6, Tabelle 6) eine Abweichung in entgegengesetztem Sinne zeigen. Würden für das Zustandsdiagramm lediglich die kolligativen Eigenschaften massgebend sein, so müssten chemisch verschiedene Systeme bei untereinander stets gleichen Molzahlen das identische Zustandsdiagramm ergeben. Dies ist zumindest für das Zirkon, Thor (und Lanthan) bei den von uns untersuchten Präparaten weitgehend erfüllt[1]) (vgl. Abschn. 8).

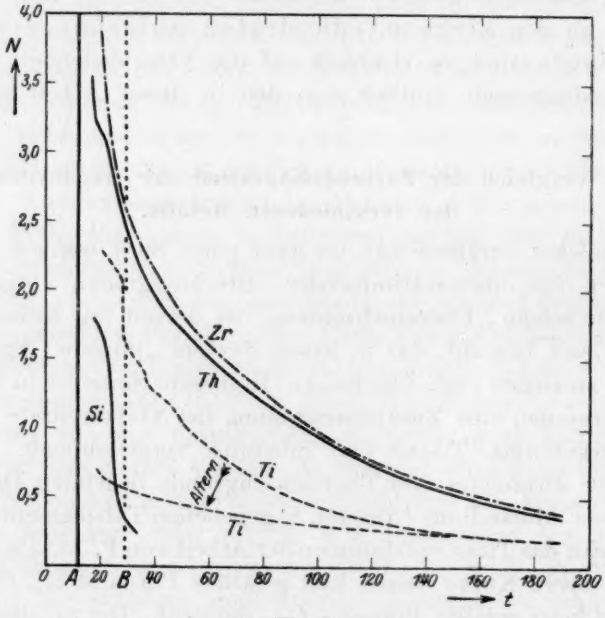

Fig. 2.

Da der Alterungsprozess hier in einer Lockerung der Wasserbindung besteht, so muss umgekehrt bei einer einfachsten Sachlage angenommen werden, dass im jüngsten Zustand die grösste Fähigkeit der Wasserbindung vorliegt. Demzufolge würden diese sämtlichen

[1]) Das bedeutet an sich (ohne Prüfung der Eigenschaften des Verlaufs der Kurve selbst) noch keine Aussage über das Vorhandensein oder die Abwesenheit bestimmter chemischer Verbindungen. Es würde lediglich aussagen, dass das Verhältnis der chemisch gebundenen zu den freien Wassermolekülen in allen Fällen praktisch das gleiche ist, was ja schliesslich bei der chemischen Ähnlichkeit zumindest des Zirkons und Thors ohne weiteres verständlich wäre.

Systeme vom übereinstimmenden Typus $MeO_2 \mid H_2O$ als gemeinsamen Grenzfall eine gemeinsame Kurve besitzen, die die Gesamtheit ihrer möglichen Zustände (im Zustandsdiagramm nach rechts oben zu) begrenzt und für das ideale jüngste Präparat zuständig ist. Die im Abschn. 8 dargelegten Überlegungen machen es wahrscheinlich, dass die in der Fig. 2 für Zirkon und Thor gezeichneten Kurven nicht allzu weit entfernt sind von dieser, dem idealen jüngsten Zustand zukommenden Grenzkurve.

Im Vergleich zu den eben besprochenen Systemen zeigen das Titan, insbesondere aber das Silicium, Zustandsdiagramme mit einer erheblich geringeren Festigkeit der Wasserbindung, wie sie also etwa stark gealterte Präparate der Zinnsäure aufweisen.

In der Fig. 2 ist überdies noch stark punktiert die Gerade B gezeichnet, die so gelegt ist, dass alle links von ihr liegenden Punkte Zustände kennzeichnen, für die sich nach der ZSIGMONDYschen Kapillaritätsformel ein Kapillarradius grösser als $1 \cdot 10^{-7}$ cm errechnet, während bei den rechts von ihr liegenden Punkten das entgegengesetzte zutrifft. Man sieht, dass bei dem System $SiO_2 \mid H_2O$ sämtliche Punkte herab bis zum Wassergehalt unterhalb $0{\cdot}5\ H_2O$ auf $1\ SiO_2$ links von dieser Kurve liegen, dass hingegen schon bei dem jüngeren Titanpräparat und besonders aber bei dem Zirkon und Thor und auch Zinn, Lanthan und Cer der Wassergehalt erheblich grösser sein muss, damit Dampfdrucke zustande kommen, die auf Kapillarradien grösser als $1 \cdot 10^{-7}$ cm schliessen lassen. Da es nun schwerlich angängig sein dürfte, die Kapillaritätsvorstellungen und die damit eng verknüpften Oberflächenwirkungen auf Kapillaren von molekularem Durchmesser, also von einer Grössenordnung 10^{-8} cm zu übertragen, so scheidet die Mehrzahl der von uns untersuchten Präparate für diese Betrachtungsweise aus. So unzweifelhaft zuständig die Kapillaritätsvorstellung in der Anwendung auf Kieselsäuregele ist, so wird sie kaum eine unmodifizierte Übertragung auf die schwereren chemischen Verwandten, das sind vor allem die Zirkon- und Thorhydroxyde, finden können, wenn sie kalt gefällt sind und ihr Wassergehalt nicht etwa über $2{\cdot}5\ H_2O$ hinausgeht.

Von den Oxydhydraten der Elemente der vierten Kolonne des periodischen Systems sind in dieser Arbeit unberücksichtigt geblieben der Kohlenstoff, wegen seiner Unfähigkeit gelartige Oxydhydrate zu bilden, das Germanium und Hafnium, welche beide (ganz abgesehen von ihrer schwierigen Beschaffbarkeit) mit Rücksicht auf ihre

chemische Ähnlichkeit mit dem Zinn bzw. Zirkonium kaum neue Gesichtspunkte erwarten lassen, und schliesslich das Blei[1]).

Die Ausführung dieser Arbeit ist uns durch die Unterstützung der Herren Dr. Ing. Jos. Max Mühlig (Teplitz-Schönau), Ernst Fischl (Prag-Smichow) und Dr. Ing. Viktor Beermann (Olmütz) ermöglicht worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

[1]) Eine Untersuchung der Bleidioxydhydrate ist nach Abschluss dieser Arbeit von A. Simon, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **177**, 109. 1928 veröffentlicht worden. Ebenso auch eine Untersuchung des Systems $SnO_2 \mid H_2O$ durch G. Jander, F. Busch und T. Aden, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **177**, 345. 1929.

Prag, Institut f. anorgan. u. analyt. Chem. d. Deutschen Techn. Hochschule.

Über neue Gesetzmässigkeiten in den Reihen der elementaren Ionenradien.

Von

A. M. Berkenheim.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der II. Staatsuniversität zu Moskau.)

(Eingegangen am 4. 1. 29.)

Eine quantitative Erweiterung der von MENDELEJEFF aufgestellten Verallgemeinerungen ist aufgefunden; derselben liegt der Vergleich der empirisch gefundenen Ionendimensionen zugrunde; dadurch ist ein neuer Schritt auf dem Wege der quantitativen Erfassung der Abhängigkeit der Elementeneigenschaften von ihrer Ordnungszahl ermöglicht.

Wie wir in unserer vorigen Abhandlung in dieser Zeitschrift[1]) beweisen konnten, lässt sich für die Ionenradien, richtiger gesagt, für die Radien der Wirkungssphären der Atomionen sämtlicher Elemente eine Gesetzmässigkeit feststellen, die analog ist derjenigen, die D. MENDELEJEFF für die Atomgewichte angegeben hat, nämlich, dass die Radien beliebiger Atomionen dem arithmetischen Mittel zwischen den entsprechenden Radien der im periodischen System benachbarten Elemente entspricht. Wir haben ferner in derselben Abhandlung die Bedeutung betont, welche die Kenntnis dieser Radien für das Urteil über das Verhalten der sich bindenden Elemente bei der Bildung ihrer binären Verbindungen haben kann. Wir haben namentlich gezeigt, dass, wenn uns die Summe der Radien der sich bindenden Ionen, d. h. deren Ionenabstände, bekannt ist, wir auch ganz einfach die sogenannten U-Werte berechnen können, d. h. die Wärmewerte der elektrostatischen Anziehung der sich bindenden Ionen; bekanntlich bilden diese U-Werte den einen unter den Summanden, aus deren Summe die Bildungswärmen der entsprechenden Verbindungen sich zusammensetzen.

Nachdem wir nun aber die erwähnte Gesetzmässigkeit für die Ionenradien festgestellt haben, können wir selbstverständlich auch alles das, was auf Grund der analogen Gesetzmässigkeit D. MENDELEJEFF für die Atomgewichte bewiesen hat, auch in bezug auf die Ionenradien erweitern; namentlich können wir die entsprechenden Radien

[1]) A. BERKENHEIM, Z. physikal. Chem. **136**, 231. 1928.

für diejenigen Ionen, für welche deren Werte experimentell nicht ermittelt werden konnten, sehr gut aus den uns bereits bekannten Radienwerten der ihnen benachbarten Elemente ausrechnen. Wir können ferner sämtliche auf diese Weise bestimmten Radien untereinander vergleichen und kontrollieren; wir sind endlich imstande, die bei den Bestimmungen gemachten Fehler zu korrigieren. So waren z. B. für die wagerechte *Li*-Reihe die Radien der positiven Ionen sehr unvollkommen von GOLDSCHMIDT[1]) bestimmt, und auch nicht hinlänglich genau von PAULING[2]) berechnet worden. Aus den entsprechenden Radien der beiden folgenden *Na*- und *K*-Reihen können wir auf Grund der von uns aufgestellten Gesetzmässigkeit diese unbekannten Radienwerte genau berechnen, wie das aus folgender Tabelle 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1. Radien der positiven Ionen.

	Li	*Be*	*B*	*C*
Berechnet von BERKENHEIM	0·624	0·468	0·312	0·156
Gefunden von GOLDSCHMIDT	0·78	0·34	—	0·2 höchstens
Berechnet von PAULING . .	0·60	0·31	0·20	0·15
	Na	*Mg*	*Al*	*Si*
Berechnet von BERKENHEIM	0·975	0·78	0·585	0·39
Gefunden von GOLDSCHMIDT	0·98	0·78	0·57	0·39
Berechnet von PAULING . .	0·95	0·65	0·50	0·41
	K	*Ca*	*Sr*	*Ti*
Berechnet von BERKENHEIM	1·326	1·082	0·858	0·624
Gefunden von GOLDSCHMIDT	1·33	1·06	0·83	0·64
Berechnet von PAULING . .	1·33	0·99	0·81	0·68
	Rb	*Sr*	*Y*	*Zr*
Berechnet von BERKENHEIM	1·5015	1·287	1·0725	0·858
Gefunden von GOLDSCHMIDT	1·49	1·27	1·06	0·876
Berechnet von PAULING . .	1·48	1·13	0·93	0·80
	Cs	*Ba*	*La*	*Ce*
Berechnet von BERKENHEIM	1·6575	1·44	1·218	1·01
Gefunden von GOLDSCHMIDT	1·65	1·43	1·22	1·02
Berechnet von PAULING . .	1·69	1·35	1·15	1·01

Aus der Tabelle 1 ist auch zu ersehen, dass wir jetzt die Möglichkeit gewinnen, bei dem Vergleich der von GOLDSCHMIDTschen empirischen Werte mit den PAULINGschen theoretisch berechneten ein rich-

[1]) V. M. GOLDSCHMIDT, Berl. Ber. **60**, 1263. 1927. [2]) L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 765. 1927.

tiges Urteil zu fassen, ob die ersteren (von GOLDSCHMIDT) oder die letzteren (von PAULING) mehr der Wirklichkeit entsprechen. Selbstverständlich bietet diese Möglichkeit eine beträchtliche Bedeutung, zumal diese beiden Wertereihen (z. B. für *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* und andere) sich nicht unerheblich voneinander unterscheiden.

Bei dem weiteren Studium der von uns auf diese Weise berechneten Werte, die fast überall mit den empirischen Werten von GOLDSCHMIDT übereinstimmen, können wir noch eine Reihe von wichtigen Regelmässigkeiten nachweisen, welche für die Atomgewichte bis jetzt keineswegs festgestellt werden konnten. Es hat sich nämlich beim Studium der Werte jeder wagerechten Reihe erwiesen, dass, wenn wir den Wert für das vierte Element dieser Reihe, das zugleich in der vierten senkrechten Kolonne des periodischen Systems seinen Platz findet, den Wert 1 annehmen, die Auswertung der Radienwerte der vorstehenden Elemente derselben wagerechten Reihe eine regelmässige Reihe von einfachen Zahlen darbieten, wie das aus der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Tabelle 2.

C	*B*	*Be*	*Li*
1	2	3	4
0·156	0·312	0·468	0·624
Si	*Al*	*Mg*	*Na*
1	$1^1/_2$	2	$2^1/_2$
0·39	0·585	0·78	0·975
Ti	*Sc*	*Ca*	*K*
1	$1^3/_8$	$1^6/_8$	$2^1/_8$
0·624	0·858	1·082	1·326
Zr	*Y*	*Sr*	*Rb*
1	$1^1/_4$	$1^2/_4$	$1^3/_4$
0·858	1·0725	1·287	1·5015
Ce	*La*	*Ba*	*Cs*
1	$1^1/_4$	$1^2/_4$	$1^3/_4$
1·01	1·218	1·44	1·6275

Zugleich kann man eine einfache Beziehung für die Werte einer und derselben senkrechten Reihe feststellen dadurch, dass wir die Radienwerte der auf der Spitze jeder Kolonne stehenden Ionen der *Li*-Reihe der Einheit gleichsetzen. Nehmen wir z. B. an, dass der Ionenradius des Kohlenstoffs gleich 1 ist, so berechnen wir für *Si*, *Ti*, *Zr* und *Ce* folgende Zahlen:

C	*Si*	*Ti*	*Zr*	*Ce*
1	$2^1/_2$	4	$5^1/_2$	$6^1/_2$
0·156	0·39	0·624	0·858	1·01

Wenn wir schliesslich beide Beziehungen, d. h. sowohl diejenige in der wagerechten, als auch die in der senkrechten Richtung zusammenführen, so bekommen wir die Zahlen der Tabelle 3, die die Ionenradien sämtlicher Elemente (vorläufig nur der Hauptreihen des MENDELEJEFFschen Systems) durch einfache Zahlen ausdrücken.

Tabelle 3.

Radien der positiven Atomionen in *C*-Einheiten und in ÅE.

	C	*B*	*Be*	*Li*
	1	**2**	**3**	**4**
BERKENHEIM.	0·156	0·312	0·468	0·624
GOLDSCHMIDT	höchstens 0·2	—	0·34	0·78
PAULING . . .	0·15	0·20	0·31	0·60
	Si	*Al*	*Mg*	*Na*
	$\mathbf{2^1/_2}$	$\mathbf{3^3/_4}$	**5**	$\mathbf{6^1/_4}$
BERKENHEIM.	0·39	0·585	0·78	0·975
GOLDSCHMIDT	0·39	0·57	0·78	0·98
PAULING . . .	0·41	0·50	0·65	0·95
	Ti	*Sc*	*Ca*	*K*
	4	$\mathbf{5^1/_2}$	**7**	$\mathbf{8^1/_2}$
BERKENHEIM.	0·624	0·858	1·082	1·326
GOLDSCHMIDT	0·64	0·83	1·06	1·33
PAULING . . .	0·68	0·81	0·99	1·33
	Zr	*Y*	*Sr*	*Rb*
	$\mathbf{5^1/_2}$	$\mathbf{6^7/_8}$	$\mathbf{8^2/_8}$	$\mathbf{9^5/_8}$
BERKENHEIM.	0·858	1·0725	1·287	1·5015
GOLDSCHMIDT	0·87	1·06	1·27	1·49
PAULING . . .	0·80	0·93	1·13	1·48
	Ce	*La*	*Ba*	*Cs*
	$\mathbf{6^1/_2}$	$\mathbf{7^7/_8}$	$\mathbf{9^2/_8}$	$\mathbf{10^5/_8}$
BERKENHEIM.	1·01	1·218	1·44	1·6575
GOLDSCHMIDT	1·02	1·22	1·43	1·65
PAULING . . .	1·01	1·15	1·35	1·69

Da wir den Ionenradius des Kohlenstoffs, der in Wirklichkeit gleich 0·156 ÅE ist, der Einheit gleichgestellt haben, so können wir leicht den Radius eines beliebigen Ions in ÅE angeben, indem wir 0·156 mit der entsprechenden Zahl der Tabelle 3 multiplizieren.

Eine analoge Beziehung konnten wir auch für die Radiendimensionen der negativen Ionen ermitteln. Bekanntlich äussern die Atome jeder wagerechten Reihe eine Neigung, sich in Gebilde von höchster Stabilität umzubauen, indem sie sich in negative Ionen umformen, die eine den nächstfolgenden Edelgasatomen analoge Schalenstruktur besitzen; es steht nun nahe, die Radien der negativen Ione mit den Radien der entsprechenden Edelgasatome miteinander vergleichen zu dürfen. Dieser Vergleich bestätigt wiederum die Berechtigung zu dieser Annahme, da der Radius z. B. von *Cl'*-Ion sich als arithmetisches Mittel vom *Ar*-Atomradius und *S''*-Radius berechnen lässt. Wir bekommen auf diese Weise die Zahlen der Tabelle 4, die auch in *C*-Einheiten und in ÅE angegeben sind.

Tabelle 4.

Radien der negativen Ionen in *C*-Einheiten und in ÅE.

	He		
	7⅝		
Berkenheim	1·19	—	—
Goldschmidt	etwa 1·22	—	—
Pauling	—	—	—
	Ne	*F'*	*O''*
	10	**9¼**	**8½**
Berkenheim	1·56	1·44	1·32
Goldschmidt	etwa 1·52	1·33	1·32
Pauling	—	1·36	1·40
	Ar	*Cl'*	*S''*
	12⅜	**11⅝**	**10⅞**
Berkenheim	1·93	1·81	1·70
Goldschmidt	1·92	1·81	1·74
Pauling	—	1·81	1·84
	Kr	*Br'*	*Se''*
	12¾	**12½**	**12¼**
Berkenheim	1·99	1·95	1·91
Goldschmidt	etwa 2·01	1·96	1·91
Pauling	—	1·95	1·98
	X	*J'*	*Te''*
	14	**13¾**	**13½**
Berkenheim	2·18	2·15	2·11
Goldschmidt	etwa 2·3	2·20	2·11
Pauling	—	2·16	2·21

Es ist wiederum zu ersehen, dass die auf erwähnte Weise ermittelten Zahlen mit grosser Annäherung den von GOLDSCHMIDT empirisch gefundenen Werten gleichkommen.

Zusammenfassung.

Bei dem Vergleichen der von GOLDSCHMIDT empirisch gefundenen Ionendimensionen der in derselben Reihe bzw. Kolonne stehenden Elemente konnte eine Gesetzmässigkeit ermittelt werden, die als eine quantitative Erweiterung der MENDELEJEFFschen Verallgemeinerungen angesehen werden darf, die Ionenradien (sowohl die der positiven als auch der negativen Ionen) der Elemente jeder wagerechten Reihe des periodischen Systems ordnen sich nämlich als eine arithmetische Reihe mit einer bestimmten Differenz, die für jede Reihe verschiedene Werte aufweist; stellen wir den Radius des positiven C^{4+}-Ions der Einheit gleich, so lassen sich sowohl die Radien der positiven Ionen, als auch diejenigen der negativen Ionen als regelmässige Reihen von höchst einfachen Zahlen ausdrücken; so entspricht den Ionen C^{4+}, B^{3+}, Be^{2+}, Li^{+} die Reihe 1, 2, 3, 4, den Ionen C^{4+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+} die Reihe 1, $2^1/_2$, 4, $5^1/_2$, $6^1/_2$, dem Ne mit nachfolgenden Ionen F^{-}, O^{--} die Reihe 10, $9^1/_2$, $8^1/_2$ usw.

Ermittlung der Kinetik in strömenden Reaktionssystemen.

Von

H. Schmid.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 29.)

Es wird eine Methode zur Ermittlung der chemischen Kinetik in strömenden Reaktionssystemen beschrieben, die das ingeniöse Verfahren von H. HARTRIDGE und F. J. W. ROUGHTON mit der üblichen Massnahme der Reaktionsstoppung verbindet und hierdurch die Kinetik selbst komplizierter schneller Reaktionen unschwer zugänglich macht; die Genauigkeit der Methode wird an Hand eines anderweitig gut durchgearbeiteten Beispiels erwiesen.

Die Methode zur Messung grosser Reaktionsgeschwindigkeiten von H. HARTRIDGE und F. J. W. ROUGHTON[1]) besteht darin, dass beide Lösungen, die miteinander reagieren sollen, durch zwei Düsen in eine zylindrische Mischkammer geleitet werden, und dass das so erzielte Reaktionsgemisch durch ein an die Mischkammer zentral angebrachtes Rohr von überall gleichem Querschnitt mit konstanter Geschwindigkeit strömen gelassen wird; prinzipiell kann an jeder Stelle dieses Reaktionsrohres der Reaktionsfortschritt nach geeigneter Methodik bestimmt werden, wobei die Reaktionszeit bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit durch die lineare Entfernung der Messstelle von der Mischkammer gegeben ist. Dem Verfahren liegt also der ausserordentlich fruchtbare Gedanke zugrunde, das Zeitmass in ein Längenmass zu transformieren und auf diese Weise mit statischen Methoden der Messung selbst grosser chemischer Geschwindigkeiten beizukommen. Als Messmethoden wurden von HARTRIDGE und ROUGHTON insbesondere die spektroskopische und die thermische Analyse herangezogen, erstere bei Ermittlung der Kinetik einzelner an Hämoglobin[2]) geknüpfter Reaktionen, letztere für den Verlauf des Neutralisationsvorgangs; dieser scheint allerdings so ganz ausserordentlich schnell zu sein, dass er selbst nach dem Verfahren der genannten Forscher nicht mit Sicherheit erfasst werden konnte, was an dieser Stelle bloss angemerkt sei. Potential- und Leitfähigkeitsmessung wurden für die gleiche Strömungsmethode von R. N. J. SAAL[3]) nutzbar gemacht.

[1]) H. HARTRIDGE und F. J. W. ROUGHTON, Proc. Royal Soc., London A **104**, 376. 1923. Proc. Cambridge Philos. Soc. **22**, 426. 1924. **23**, 450. 1926. [2]) Proc. Royal Soc., London B **94**, 336. 1923. A **104**, 395. 1923. A **107**, 654. 1925. [3]) R. N. J. SAAL, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 73, 264, 385. 1928.

Die vorliegende Arbeit steckt sich zum Ziele, das Verfahren von Hartridge und Roughton so weitgehend und gesichert auszubilden, dass dasselbe zur Untersuchung der chemischen Kinetik schneller Reaktionen in voller Allgemeinheit anwendbar wird, insbesondere also nicht beschränkt zu bleiben braucht auf einen kleinen Kreis solcher ausgewählter — im allgemeinen relativ einfacher — Vorgänge, die an Hand physikalischer Methoden, die ja vielfach doch nur Summenmethoden sind, verfolgt werden können. Zu diesem Zwecke wurde versucht, die Strömungsmethode mit jenem Kunstgriff zu verknüpfen, der an keine irgendwelche Sonderheit der Reaktionspartner gebunden ist, nämlich mit der in der Kinetik allgemein üblichen Stoppungsmassnahme mit nachträglicher chemischer Analyse des Reaktionssubstrats. Bei Durchführung dieses Gedankens, der im übrigen auch Hartridge und Roughton nicht fremd war, zeigte es sich, dass nicht nur die Apparatur eine wesentliche Umgestaltung erfahren musste, sondern dass auch eine ganze Reihe apparaturlicher und methodischer Massnahmen zusammenwirken müssen, um Sicherheit und Genauigkeit der Messungen auch für den Fall komplizierter, mit Zwischen- und Nebenvorgängen belasteter Reaktionen zu gewährleisten. Als Beispiel, das Brauchbarkeit und Verlässlichkeit der Methode dartun sollte, wurde demgemäss eine bereits durchgearbeitete Reaktion gewählt, deren kinetische Verfolgbarkeit an mancherlei Voraussetzungen geknüpft und deren Geschwindigkeit überdies fast nach Belieben steigerungsfähig war: die von E. Abel und H. Schmid untersuchte Salpetrigsäurezersetzung[1]). Ferner sollte dieses Beispiel zeigen, dass sich dieses kinetische Verfahren vorzüglich auch für solche Fälle eignet, bei denen die Geschwindigkeit der Reaktion im allgemeinen auch durch die Ausbildung einer neuen Phase (z. B. Gasphase) mitbedingt ist; den nicht immer einfachen Vorkehrungen, diesen „heterogenen" Geschwindigkeitsanteil zum Verschwinden zu bringen, steht hier im allgemeinen, wie weiter unten gezeigt werden wird, dessen selbsttätige, also zwangläufige „Homogenisierung" gegenüber.

Prinzip des Verfahrens.

Die von Hartridge und Roughton benutzte Massnahme, Ermittlung der Reaktionszeit aus dem Zusammenhalt zwischen Reaktionsraum und Durchströmungsgeschwindigkeit des ihn erfüllenden

---

[1]) Z. physikal. Chem. **134**, 279. 1928. **132**, 55. 1928. **136**, 135, 419, 430. 1928.

Reaktionssubstrats, war auch für das im folgenden zu skizzierende Strömungsverfahren naturgemäss zu übernehmen. Weiterhin wurde von den beiden an jedwede kinetische Messung geknüpften Forderungen, definierte Konzentrationenlage und definierte Konzentrationenveränderung, die erstere dadurch erfüllt, dass die Geschwindigkeit des Zuflusses der miteinander zu reagierenden Substratteile bekannten Gehalts zu dem Ort ihrer Mischung, das ist zu dem Eintrittsort in den Reaktionsraum, während der ganzen Durchflusszeit durch besondere Vorkehrungen konstant gehalten und genauer Messung zugänglich wurde; zur Ermittlung des Reaktionsfortschritts hinwiederum, welcher der nach oben definierten Reaktionszeit zuzuordnen war, musste Gewähr geboten sein für Identität der Zusammensetzung des Reaktionssubstrats in den Ebenen senkrecht zur Richtung des Durchflusses durch den — zylindrischen — Reaktionsraum und überdies für die zeitliche Stationarität der Zusammensetzung in jedem Punkte dieses Raumes einschliesslich den Austrittspunkt, welcher Forderung die an diesem Punkt Platz zu greifende Reaktionsstoppung gerecht zu werden hatte.

Apparatur und Methodik.

Um den Kreis der kinetisch zu verfolgenden Reaktionen nicht beschränken zu müssen, wurde getrachtet, für sämtliche Apparatteile kein anderes Material als Glas zu verwenden. Auch wurde die gesamte Apparatur allfällig erforderlichem Ausschlusse von Luft angepasst.

Reaktionsraum. Die der Beobachtung zugängliche Reaktionszeit ist bedingt durch die Zeitdauer, während welcher die Reaktionsflüssigkeit innerhalb des röhrenförmigen Reaktionsraums verweilt, also — sofern die Mischungszeit und das Volumen des Mischungsraums ausser Betracht bleiben können (vgl. weiter unten) — von dem Verhältnis des Volumens des Reaktionsrohres zu dem der Substratmischung, mit dem das Rohr pro Zeiteinheit beschickt wird. Um die ausserordentliche Variation, deren insbesondere der erstgenannte Faktor fähig ist [möglichste Herabminderung des Rohrquerschnitts[1])] voll ausnützen zu können, wurde gestrebt, die Mischkammer, wie sie bisher dem Reaktionsrohr vorgeschaltet worden ist, praktisch entfallen zu lassen. Diese kann in der Tat wegbleiben, und zwar meiner Erfahrung nach lediglich bei Ver-

[1]) Hiermit läuft parallel eine Ersparung an Reaktionsflüssigkeit, die unter Umständen nicht unwesentlich ins Gewicht fällt.

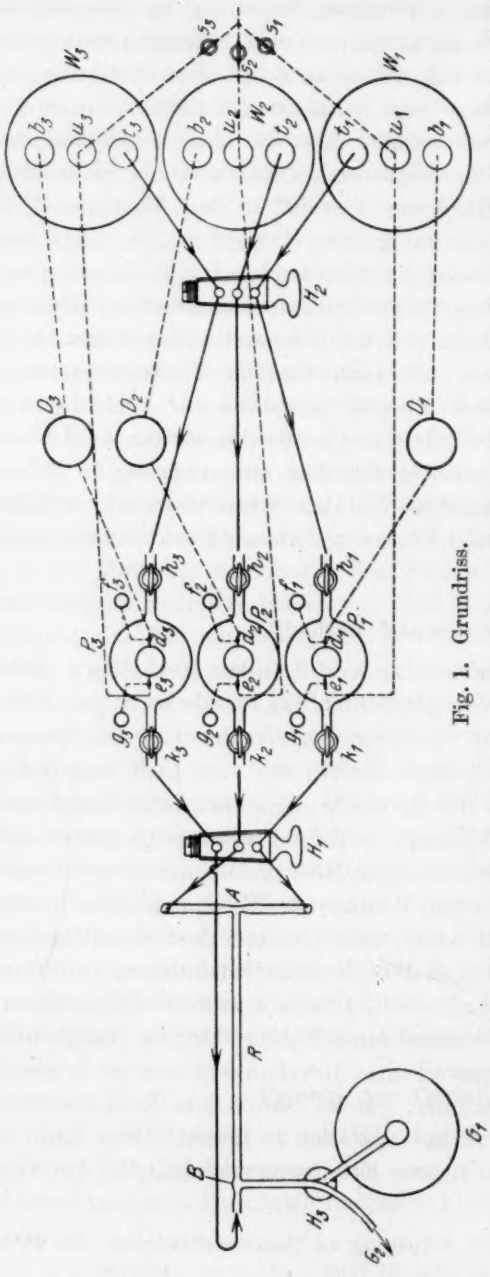

Fig. 1. Grundriss.

wendung tangential eingeführter Zuströmungsdüsen, wie sie unter anderem auch von HARTRIDGE und ROUGHTON empfohlen werden. Setzt man diese in geeigneter Lage direkt in das eine Rohrende *A* (siehe Fig. 1) ein, so erzielt man nicht nur praktisch momentane Mischung der Reaktionskomponenten, sondern auch infolge der sich ausbildenden Flüssigkeitswirbel die Sicherheit einer gleichmässig fortschreitenden translatorischen Bewegung sämtlicher dem gleichen Querschnitt zugeordneten Flüssigkeitselemente. Dass diese Anordnung den Ansprüchen, die an die Mischungsart notwendigerweise zu stellen sind, in der Tat genügt, konnte an Hand der praktisch momentan verlaufenden Trijodion-Thiosulfatreaktion nachgewiesen werden, deren Jodkomponente, gleichzeitig mit Thiosulfat (in ganz geringem Überschuss) den Düsen aufgegeben, sich unmittelbar nach der Eintrittsstelle völlig entfärbt zeigt. Was die Wirbelbewegung betrifft, so erwies sich aus genannten Gründen deren Ausbildung

als unerlässlich. Bei Einleitung von Wasser und Benzol (wasserunlöslicher Flüssigkeit von hohem Brechungsindex) gelingt es leicht, bei seitlicher Beleuchtung des Rohres die Wirbelbildung zu verfolgen und so Düsenform und -ansatz (glasbläserisch im übrigen eine durchaus leichte Aufgabe) auf ihre Angemessenheit zu kontrollieren. Die Strömungslinien sind Schrauben, deren Ganghöhe sich um so mehr vergrössert, je weiter die Flüssigkeitselemente von den Eintrittsdüsen A entfernt sind; die Bewegung der Flüssigkeitsteilchen ist somit eine gleichzeitig translatorische und rotatorische, wobei die letztere durch die Reibung allmählich gebremst wird. Die Länge des Reaktionsrohres muss sich diesem Strömungscharakter anpassen, d. h. seine Länge so bemessen werden, dass innerhalb des Rohres die Wirbelbewegung sich nicht aufzuzehren vermag; bei einer Durchströmungszeit (Reaktionsdauer) von etwa 1 Sekunde (vgl. weiter unten) und einem Rohrdurchmesser von 6·3 mm (Düsendurchmesser 2·5 mm) war dies bei einer Rohrlänge von 30 cm noch nicht der Fall; auf gleiche Weise sind die zusammengehörigen, geeigneten Dimensionen jeweils zu ermitteln. Im übrigen gibt auch die LANDOLT-Reaktion ein passendes Mittel in die Hand, den Erfolg der Wirbelbewegung, die jede Querschnittsfläche gewissermassen als Basis einer starren Flüssigkeits-

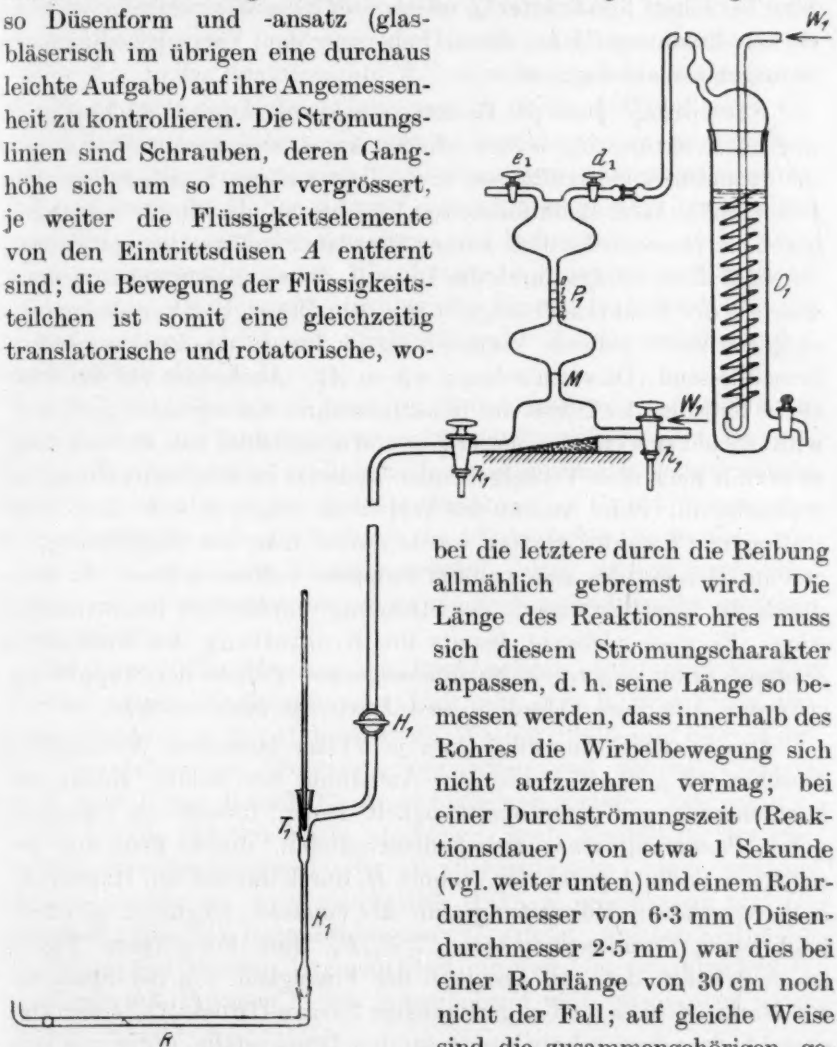

Fig. 2. Aufriss.

säule ausbildet bzw. weiterträgt, sichtlich aufzuzeigen: Bei Beschickung des Rohres mit den Komponenten dieser Reaktion ist bei passend gewählten Bedingungen die eine Rohrhälfte farblos, die andere blau bei scharf lokalisierter[1]), relativ zum Glasrohr ruhender und fast ebener Trennungsfläche, deren Lage von den Versuchsbedingungen naturgemäss abhängig ist.

Stoppung. Dass die Reaktionsstoppung nirgends anderswo, als nur im Reaktionsrohr selbst erfolgen kann, also unmittelbar diesem die Stoppflüssigkeit zufliessen muss, liegt auf der Hand, sollen nicht unkontrollierbare Reaktionszeiten, die durch die Rohrdimensionen gegebene (ausserordentlich kurze) Messdauer vollständig verfälschen. Dieser Zufluss erfolgt durch die Düse B, die so angeordnet sein muss, dass sie der Reaktionsflüssigkeit die Stoppflüssigkeit gewissermassen entgegen wirft, jedwede Vermischung im Innern des Reaktionsrohres ausschliessend (Düsenanordnung wie in A). Auch dass für die kinetische Messung der Inhalt des Reaktionsrohres naturgemäss erst „reif" wird, sobald sich ein stationärer Zustand ausgebildet hat, der sich dann weiterhin nach dem Vorhergehenden dauernd zu erhalten vermag, ist einleuchtend. Beim Ausbau des Verfahrens zeigte es sich, dass dieser stationäre Charakter gestört würde, wenn man die Stoppflüssigkeit erst im Moment des angestrebten Stoppens zufliessen liesse, da hierdurch die Gleichförmigkeit der Strömung empfindlich beeinträchtigt wäre. Es muss vielmehr bereits die Einstellung des stationären Zustands unter — geregelt gleichmässigem — Zufluss der Stopplösung erfolgen. Alle diese Erfordernisse führten zur nachstehenden

Apparatur. Aus drei, etwa je 5 Liter fassenden Woulfschen Flaschen (W_1, W_2, W_3), die zur Aufnahme der beiden Reaktionskomponenten und der Stoppflüssigkeit dienen, fliessen die Lösungen unter Passierung eines zwischengeschalteten, durch Federung gesicherten, dreifach gebohrten Hahnes H_2 durch die mit den Hähnen h_1, h_2, h_3 versehenen Rohrleitungen in die einander möglichst gleichen, kalibrierten Strömungspipetten P_1, P_2, P_3. Ihre Form (siehe Fig. 2) ist so gewählt, dass ein Absinken der Flüssigkeit von der Skala bis zur Marke M bloss eine so geringfügige Niveau-(Druck-)Differenz verursacht, dass diese relativ zum gesamten Druckgefälle, unter welchem

[1]) Die Schärfe nimmt mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit zu, was aus leicht ersichtlichen Gründen mit dem Umstand zusammenhängt, dass die Jod-Stärkereaktion selbst Zeit beansprucht.

die Strömung steht, nicht in Betracht kommt[1]). Die Gleichartigkeit der dritten Pipette, die die Stoppflüssigkeit aufzunehmen hat, bezweckt Analoges für diese letztere[2]). Die Pipetten entleeren sich durch die Abflussröhren (Hähne k_1, k_2, k_3) und durch die drei Bohrungen von H_1 unter Passierung der Kapillaren K und der Düsen A — bzw. B — in das Reaktionsrohr R, von wo aus sich das Flüssigkeitsgemisch je nach der Hahnstellung von H_3 in die Auffangflasche G_2, bzw. in den Analysenkolben G_1 ergiesst. Der Pipettenzu- und -abfluss muss so geregelt sein, dass sich die Flüssigkeiten in ihnen stauen, was bei Regulierung der Hähne h ausser durch Einhaltung der bezüglichen Niveaudifferenzen und der Bemessung der Rohrstücke K auch durch Erzielung eines angemessenen Überdruckes in W gegenüber P erreicht werden kann. Dies besorgt ein über das Niveau in W und P streichender Gasstrom (Luft bzw. Stickstoff) unter Zwischenschaltung der Druckflaschen D_1, D_2, D_3.

Die Vorratsflaschen W und die Strömungspipetten P stehen in Thermostaten, die Reaktionstemperatur selbst ergibt sich aus den bei T_1 und T_2 abgelesenen, praktisch übereinstimmenden Temperaturen unter Berücksichtigung der Mischungswärme. Im Grunde genommen ist der Reaktionsverlauf allerdings ein adiabatischer, kann aber, wie eigens dahin abzielende Versuche zeigten, durch entsprechende Abstufung des Reaktionsausmasses zu einem praktisch isothermen gemacht werden.

Messung. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit werden zunächst behufs Entfernung der Luft aus den Rohrleitungen die Apparatteile bis zu den Hähnen k mit Wasser gefüllt und hierauf die drei Vorratslösungen (Substratkomponenten und Stoppflüssigkeit) aus W über P und R nach G_2 derart abfliessen gelassen, dass sie in P bis zur jeweils gleichen Marke einspielen; nach Einstellung des stationären Strömungszustands, der im allgemeinen in einigen wenigen Minuten erreicht ist, wird gleichzeitig Hahn H_2 geschlossen und H_3 so gestellt, dass der Rohrabfluss nach G_1 erfolgt, welcher Zeitpunkt der Beginn der Messzeit ist; man lässt die nun von den Flaschen W abgeschalteten Pipetten P sich entsprechend weit (nicht aber unter

[1]) Dies ist unschwer zu erreichen, zumal die Strömungsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus dem Druckgefälle ist. Bei der von mir benutzten Anordnung betrug die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit während der Messzeit maximal 1·9%. [2]) Ihre Dosierung muss selbstverständlich so erfolgen, dass das Zusammentreffen der Lösungen in der Tat zum Reaktionsstillstand führt.

die Marke M) entleeren, worauf man — Ende der Messzeit — gleichzeitig Hahn H_1 schliesst und H_2 zurückdreht.

Die der Messzeit zugeordneten Volumina der beiden Substratkomponenten, die die Konzentrationenlage in der Reaktionsmischung an der Eintrittsstelle A in den Reaktionsraum bedingen, werden aus dem bezüglichen Pipettenvolumen erschlossen, unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsreste oberhalb M, die durch die Hähne h abgelassen und gemessen werden. Das Verhältnis des Volumens des Reaktionsraums (Reaktionsrohres) zur Summe dieser Volumina multipliziert mit der Messzeit gibt die Reaktionszeit. Die dieser letzteren zugeordnete Konzentrationsveränderung wird durch Analyse der gestoppten Reaktionslösung in G_1 ermittelt. Man erkennt leicht, dass Änderungen der Reaktionszeit (ausser durch Änderungen des Reaktionsraums) durch Änderungen der Durchflussgeschwindigkeit erzielt werden, welch letztere in besonders einfacher Weise durch die Wahl der Kapillaren K variiert werden kann.

Prüfung des Verfahrens.

Im Hinblick auf die gebotene wissenschaftliche Kritik erschien es eine Sache der Verpflichtung, der kinetischen Untersuchung bisher wegen ihrer Geschwindigkeit nicht zugänglicher Reaktionen, über die späterhin zu berichten sein wird, die Prüfung des vorstehend geschilderten Verfahrens an Hand eines bereits bekannten Reaktionsablaufs vorangehen zu lassen. Die Wahl[1]) fiel auf die von E. Abel und H. Schmid[2]) untersuchte Salpetrigsäurezersetzung, einerseits weil diese Reaktion mit wachsender Konzentration an salpetriger Säure im Hinblick auf die hohe Potenz, mit der diese Komponente in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, alsbald sehr hohe Geschwindigkeiten erreicht, die nach gewöhnlichen Methoden überhaupt nicht mehr verfolgt werden könnten, und andererseits, um einen besonderen Vorteil des neuen Verfahrens auszunutzen: die automatische Homogenisierung des heterogenen Reaktionssystems, indem im vorliegenden Falle das bei der Reaktion sich ausbildende, an der Geschwindigkeit bekanntlich stark beteiligte Stickoxydgas, das sonst nur durch besondere Vorkehrungen unverzögert zum Entweichen zu bringen ist, hier bei der Kürze der Reaktionszeit (Bruchteil einer Sekunde) überhaupt nicht zu entweichen vermag, vielmehr zur Gänze — also rechnerisch bequem fassbar — homogen gelöst bleibt.

[1]) Vgl. S. 42. [2]) E. Abel und H. Schmid, loc. cit.

Wegen des erforderlichen Ausschlusses von Luft wurde diese (vgl. S. 43) hier durch Stickstoff ersetzt, der ausserdem aus allen Apparatteilen (einschliesslich der Analysenapparatur) und aus sämtlichen verwendeten Lösungen die Luft zu verdrängen hatte (Gasweg: s, e, h, H_2, t, b, D, d, f bzw. s, u, b, D, d, e, g). Die Analyse erfolgte durch geeignete Bestimmung (Oxydation durch $KMnO_4$) des Stickoxyds als Reaktionsprodukt.

Details eines Versuches.

Substratkomponenten: H_2SO_4 (in P_1) 0·262[1]) $t_1 = 23{\cdot}1°$ C.
$NaNO_2$ (in P_2) 0·750 $t_2 = 23{\cdot}0°$ C.

Stoppflüssigkeit: $NaOH$ 0·94.

Pipettenteilung: 1 Teilstrich 0·1 cm³.

Pipettenvolumen (Marke 0 bis M) P_1: 241·5 cm³; P_2: 235·8 cm³.

Reaktionsraum: Rund 30 cm lang, 6·3 mm lichte Weite; $v = 9{\cdot}0$ cm³.

Füllung von P_1: Meniscus bei 3·1; Flüssigkeitsrest 5·45 cm³; $v_1 = 232{\cdot}9$ cm³.

Füllung von P_2: Meniscus bei 3·0; Flüssigkeitsrest 0·7 cm³; $v_2 = 232{\cdot}1$ cm³.

Messzeit ϑ: 46·0 Sekunden.

Reaktionszeit $\tau \left(= \vartheta \dfrac{v}{v_1 + v_2}\right)$: $46{\cdot}0 \cdot \dfrac{9{\cdot}0}{232{\cdot}1 + 232{\cdot}9} = 0{\cdot}89$ sec.

$[HNO_2]_0$[2]) $(= a)$: $\dfrac{232{\cdot}9 \cdot 0{\cdot}524}{232{\cdot}1 + 232{\cdot}9} = 0{\cdot}2625$.

$\Delta_\tau [HNO_2]\ (= x_\tau)$ . . . . . 0·00275.

$(p_{NO})_0$ . . . . . 0·00 Atm.

$(p_{NO})_\tau$ . . . . . 1·62 Atm.[3]).

Reaktionstemperatur: $23{\cdot}05 + 0{\cdot}2625 \cdot 5440$[4]) $\cdot\ 10^{-3} = 24{\cdot}5°$ C.

Für die hier in Betracht kommende Reaktion:

$$2\,HNO_2 + NO_2' \rightarrow NO_3' + 2\,NO + H_2O$$

---

[1]) Konzentrationsangaben durchweg in Molen pro Liter. [2]) Wegen der Vorlage von überschüssigem Nitrit fällt die tatsächliche HNO_2-Konzentration mit der analytischen praktisch zusammen. [3]) Berechnet unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Stickoxydlöslichkeit von der ionalen Konzentration, nach noch unveröffentlichten, im hiesigen Institut durchgeführten Versuchen. [4]) Wärmetönung der Umsetzung zwischen Nitrit und Schwefelsäure, vgl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen II, S. 1547. 1923. Siehe im übrigen S. 47.

lautet die Differentialgleichung[1]):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{3} k\beta^2 \frac{(a-x)^4}{x^2},$$

wo x die der Zeit t zugeordnete Abnahme von HNO_2 und β die Löslichkeit von NO (Mole pro Liter) bei der betreffenden ionalen Konzentration [$j = 1{\cdot}0$; $\beta^2) = 0{\cdot}0017$] und k die Geschwindigkeitskonstante der Salpetrigsäurezersetzung bedeutet; dies gibt integriert zwischen $t = 0$ und $t = \frac{\tau}{60}$ Minuten

$$k = \frac{30\, x_\tau^3}{\tau\, \beta^2\, a\, (a - x_\tau)^3} = 53,$$

während sich in voller Übereinstimmung hiermit nach früheren Versuchen [Schüttelversuchen[3])] $k = 55$ [4]) berechnet.

Die nachstehende Tabelle gibt in zusammenfassender Form das Ergebnis weiterer Kontrollversuche — unter ihnen eine Reproduktion der genannten Messung — wieder. Sie dürfte die Eignung des hier geschilderten Verfahrens zur Ermittlung der Kinetik schneller Reaktionen deutlich erweisen.

$[HNO_2]_0$	0·258	0·256	0·132
j	1·02	1.02	0·95
$\beta \cdot 10^3$	1·7	1·7	1·7
$t°$ C	24·8	24·8	24·3
Reaktionszeit τ (Sekunden)	0·92	1·36	0·90
$\Delta_\tau [HNO_2] \cdot 10^3$	2·81	3·25	1·08
$(p_{NO})_0$ (Atm.)	0·00	0·00	0·00
$(p_{NO})_\tau$ (Atm.)	1·65	1·90	0·63
k nach Strömungsmethode	58	63	49
k nach Schüttelmethode	58	58	53

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zur Ermittlung der chemischen Kinetik in strömenden Reaktionssystemen ausgearbeitet, die das Verfahren von Hartridge und Roughton mit der üblichen Massnahme der Reaktionsstoppung verbindet und hierdurch weitgehender Anwendung fähig ist.

[1]) Z. physikal. Chem. **134**, 286. 1928. [2]) Nach noch unveröffentlichten, im hiesigen Institut durchgeführten Versuchen. [3]) Die Reaktion wäre allerdings zu schnell, um nach dieser Methode geeignet verfolgt werden zu können, da die salpetrige Säure in obiger Konzentration, wie sich leicht berechnen lässt, bereits nach etwa $3^1/_2$ Minuten zur Hälfte zerfallen ist ($p_{NO} = 1$ Atm.). [4]) Unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten, wie er im hiesigen Institut ermittelt worden ist (noch unveröffentlicht).

2. An Hand eines Beispiels (Zersetzung der salpetrigen Säure innerhalb einer Zeitspanne von weniger als 1 Sekunde) wird aufgezeigt, dass das Verfahren sehr exakte Ergebnisse zu liefern vermag.

3. Es wird auf die Vorteile hingewiesen, die das Verfahren im Hinblick auf die Homogenisierung sonst „heterogener" Kinetik zu bieten vermag.

Während der im Institut zugebrachten Jahre habe ich reichlich Gelegenheit gehabt, aus den umfassenden Erfahrungen und Kenntnissen des Institutsvorstands, Prof. Dr. E. Abel, zu schöpfen, und so sei meinem hochverehrten Lehrer hierfür an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.

Wien, Institut f. physikal. Chemie an d. Techn. Hochschule.

Untersuchungen über den Becquerel-Effekt. II.

Von

I. Lifschitz und S. B. Hooghoudt.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 29.)

Übersicht.

Der Becquerel-Effekt an lichtempfindlichen Elektroden (Oberflächeneffekt Effekt I. Art) und derjenigen an Elektrolyten (Volumeffekt, Effekt II. Art) sind, schon weil beide ungenügend erforscht, nicht so scharf zu scheiden wie Chr. Winther vorschlägt. Der Effekt an Elektrolyten geht nicht auf einfache, formulierbare chemische Gleichgewichtsverschiebungen zurück, wie sie z. B. bei Ceriumsalzen bestehen. Er tritt auch in nichtwässerigen Lösungen auf, ist charakteristisch von Medium, Ionengattung und Wellenlänge, nicht aber von Elektrodenmaterial und -grösse abhängig. Er wird sehr stark von Verunreinigungen beeinflusst. Messung bei offener Kette erlaubt höchstens Richtung und Grössenordnung des Effektes zu beurteilen.

I. Die Arten des Becquerel-Effektes.

Die in der I. Mitteilung[1]) geschilderten Untersuchungen über den Becquerel-Effekt in Elektrolytlösungen führten zu dem Schluss, dass derselbe auf eine photochemische Veränderung zurückgehen dürfte. Unter dem Einfluss der Strahlung müssen in der Lösung neue Molekülarten oder Stoffe entstehen, die durch Diffusion an die Elektrode gelangen und dort potentialändernd wirken können. Zu demselben Schluss ist inzwischen auf völlig unabhängigem Wege auch H. W. Russel[2]) gelangt.

Über die Natur dieser Molekülarten und den Mechanismus des ganzen Vorganges konnten naturgemäss nur wenige, sehr allgemeine Aussagen gemacht werden. Zu diesen gehört die Feststellung, dass die photochemische Verschiebung von bekannten, formulierbaren Gleichgewichten, z. B. Oxydations-Reduktionsgleichgewichten, nicht als Ursache unseres Effektes in Betracht kommt. Diese Aussage wird durch die gesamten, von früheren Bearbeitern wie von uns mitgeteilten Erfahrungen über den Effekt, insbesondere über sein allgemeines Auftreten und seine Anwesenheit in den einfachsten und chemisch unveränderlichsten Elektrolytlösungen, gestützt. So verschiedenartige

---

[1]) Z. physikal. Chem. **128**, 87. 1927. Siehe auch **133**, 43. 1928. [2]) H. W. Russel, Physical Review **32**, 667. 1928.

Annahmen denn auch durch die einzelnen Forscher der Erklärung des BECQUEREL-Effekts zugrunde gelegt worden sind, so vollkommene Übereinstimmung schien bezüglich der obigen, allerdings negativen Aussage zu bestehen.

Die Frage, inwiefern die Ursachen der Potentialänderungen bei Ketten mit bestrahltem Elektrolyten (Volumeffekt) und bei Ketten mit bestrahlter lichtempfindlicher Elektrode (Oberflächeneffekt, z. B. an *CuO*-Elektroden) verwandt oder wesensgleich sein möchten, wurde, im Hinblick auf fremde und eigene, noch nicht abgeschlossene Untersuchungen offen gelassen. Bisher wurden jedenfalls allgemein beide Arten von Potentialänderung gleichermassen als BECQUEREL-Effekte bezeichnet und damit stillschweigend, mitunter sogar ausdrücklich, ihre Wesensverwandtschaft vorausgesetzt[1]).

Völlig andere Auffassungen hat nun CHR. WINTHER[2]) in einer seither erschienenen Mitteilung entwickelt. Danach sind die an lichtempfindlichen Elektroden auftretenden Oberflächeneffekte streng von den Volumeffekten zu scheiden. Nur erstere sind als „eigentliche" BECQUEREL-Effekte aufzufassen, die Volumeffekte aber haben „wahrscheinlich gar nichts mit dem eigentlichen BECQUEREL-Effekt zu tun", und sollten besser einen anderen Namen erhalten.

Zu einer derartigen Scheidung liegt unseres Erachtens vorerst kein experimenteller Grund vor. Unserer Erfahrung nach verhält sich eine Kette wie $Pt \mid 1$ norm. $CuSO_4$ aq $\mid$ unpolarisierbare Elektrode, also mit 1 norm. $CuSO_4$ als lichtempfindlichem Bestandteil, nicht auffallend anders als die GOLDMANNsche: $CuO \mid 1$ norm. $KCl \mid$ unpolarisierbare Elektrode[3]). Dass man nur im letzteren Falle die Elektrode zu bestrahlen hat ist selbstverständlich. Der Vorgang beim Volumeffekt ist, wie bemerkt, vorerst allerdings noch nicht genauer erkannt, aber auch bezüglich des Oberflächeneffekts gehen die Meinungen noch auseinander. Welchen Effekt man zur Zeit als „eigentlichen" BECQUEREL-Effekt bezeichnen will, hängt demnach völlig von persönlicher Vorliebe ab. Höchstens könnte es etwa praktisch nützlich sein BECQUEREL-Effekte erster und zweiter Art zu unterscheiden und dabei vorerst die Möglichkeit weitgehender Verwandtschaft beider offen zu lassen. Auf die theoretischen Anschauungen WINTHERS soll später,

[1]) Auch A. GOLDMANN, Ann. Phys. **27**, 448. 1908, und A. GOLDMANN und BRODSKY, Ann. Phys. **44**, 849. 1914. behandeln beide Effekte völlig analog. [2]) CHR. WINTHER, Z. physikal. Chem. **131**, 205. 1927. [3]) Die experimentellen Belege können erst in der folgenden und späteren Mitteilungen gegeben werden.

im Anschluss an noch nicht abgeschlossene Studien über den Effekt an einigen lichtempfindlichen Oxydelektroden, eingegangen werden.

Dass aber WINTHER weiter als Beispiele für den BECQUEREL-Effekt im Elektrolyten unter anderem die Potentialänderungen in bestrahlten Lösungen von $Fe''' + J'$ (SASAKI), Farbstoffcyaniden (LIFSCHITZ und JOFFÉ), $Fe'' + Hg''$ (WINTHER) anführt, und diese in dieselbe Klasse wie die von BAUR an Urano-Uranyllösungen oder gar die von SVENSSON an farblosen, ultraviolett bestrahlten Elektrolyten beobachteten rechnet, ist völlig unverständlich. In den drei ersten und den ihnen analogen Fällen[1]) erfolgt eine photochemische Gleichgewichtsverschiebung, die natürlich auch elektrometrisch verfolgt werden kann, von einem besonderen Effekt ist keine Rede. Bei Uranyl-Uranosalzketten hat G. TRÜMPLER[2]) ausdrücklich darauf hingewiesen, dass eine umkehrbare Gleichgewichtsverschiebung:

$$U^{VI} + 2\,A^m \underset{\text{Dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} U^{IV} + 2\,A^{m+1}$$

nicht Ursache der beobachteten Effekte sein könne. Bei den von SVENSSON und uns untersuchten einfachsten Elektrolytlösungen, z. B. verdünnten Säure-, Alkali- oder Alkalisalzlösungen wird man vollends vergeblich von Ladungsänderungen begleitete Gleichgewichtsverschiebungen zu formulieren suchen. Selbst bei den Lösungen der so verwickelt gebauten Farbstoffe fällt es sehr schwer derartige Verschiebungen anzugeben, die die Erfahrung befriedigend verständlich machen könnten. Die im nachfolgenden mitgeteilten Versuche liefern weitere Belege hierfür. Eben der Umstand, dass die in allen Elektrolyten bei Bestrahlung mit passender Wellenlänge auftretenden Effekte durchaus nicht in derselben einfachen Weise erklärt werden können wie beim WINTHERschen „Akkumulator" oder SASAKIS Eisen-Jodzelle, hat ja erst dazu genötigt, einen BECQUEREL-Effekt in Elektrolyten anzunehmen.

Natürlich muss aber, namentlich bei Schwermetallsalzlösungen, in jedem einzelnen Falle geprüft werden, ob eine beobachtete Photopotentialänderung nicht auf eine lichtchemische Verschiebung im Sinne WINTHERS zurückgeht. Eine Entscheidung hierüber zu treffen, ist nicht immer leicht. Bei den von uns untersuchten Stoffen konnte

[1]) Siehe unsere I. Mitteilung, loc. cit., S. 89. [2]) G. TRÜMPLER, Z. physikal. Chem. **90**, 385. 1915.

ein derartiger scheinbarer BECQUEREL-Effekt mit weitgehender Sicherheit bei den Ceriumsalzen nachgewiesen werden, über deren Verhalten zunächst kurz berichtet werden möge.

II. Das Verhalten der Ceriumsalzlösungen.

Die Versuchsanordnung ist bereits in der I. Mitteilung beschrieben worden. Das verwendete Cerosulfat war ein reines, schneeweisses Präparat der Firma Drossbach & Co. Cerisulfat wurde aus reinem Cerocarbonat nach MEYER und AUFRECHT[1]) bereitet; das prächtig gelbe Präparat enthielt nach wiederholten Analysen 52·2% CeO_2 (51·8%). Die Beständigkeit der Lösungen beider Salze ergab sich in bester Übereinstimmung mit den Angaben von HOWELL FURMAN[2]). Zur Bereitung der schwefelsauren Lösungen diente reinste Akkumulatorensäure, meist 1·232 norm., in einigen Fällen 1·5 norm.

Die Lichtempfindlichkeit der Cerisalze ist bekannt[3]). Vorversuche lehrten, dass auch die Cerosalze wenigstens im kurzwelligeren Ultraviolett lichtempfindlich sein dürften. Während nämlich eine reine, farblose, säurefreie Cerosulfatlösung in Leitfähigkeitswasser im Dunkeln und bei diffusem Tageslicht vollkommen beständig erschien und sich auch beim Kochen nicht trübte, bildete sich bei längerem Bestrahlen (bei 15°) mit Quarzultraviolett[4]) ein weisser Niederschlag. Die erhaltenen geringen Mengen desselben konnten vorerst nicht näher analytisch untersucht werden. Der entstandene Niederschlag löste sich im Dunkeln auch beim Erhitzen nicht wieder auf, wohl aber bei Säurezusatz; es dürfte also vermutlich ein basisches Cerisulfat vorliegen. Schwefelsaure Cerosalzlösungen bleiben demgemäss natürlich auch bei Bestrahlung klar.

Reine säurefreie Cerosulfatlösung zeigte an einer Platinelektrode in der früher beschriebenen Weise untersucht, einen starken Positiveffekt, dem, namentlich wenn eine 3 mm dicke Spiegelglasplatte als Lichtfilter eingeschaltet wurde, meist ein schwacher Negativeffekt voranging. 0.1 norm. Cerosulfat in 1·232 norm. H_2SO_4 (Lösung I) zeigte nur den erwähnten starken Positiveffekt (siehe Fig. 1). 0·1 norm. Cerisulfat in derselben Säure gelöst (Lösung II) gab dagegen einen sehr langsam anklingenden Negativeffekt (innerhalb 4 Stunden etwa — 0·007 Volt).

[1]) MEYER und AUFRECHT, Berl. Ber. **37**, 140. 1904. Siehe auch VANINO, Präparative Chemie. Bd. I, S. 620ff. [2]) HOWELL FURMAN, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 755. 1928. [3]) Siehe z. B. die Angaben bei J. PLOTNIKOW, Lehrbuch der Photochemie. [4]) *Hg*-Lampe in 10 cm Abstand.

Eine Cero-Cerisulfatlösung, erhalten durch Mischung von 90 cm³ der Lösung I und 10 cm³ der Lösung II (Cero-Cerimischlösung) verhält sich ganz wie die Lösung II beim Bestrahlen. Wird dagegen die Cerikonzentration noch geringer (z. B. 70 cm³ Lösung I + 1 cm³ Mischlösung), dann tritt unter Entfärbung ein viel rascher anklingender Negativeffekt auf, der zu demselben Potential führt, das die reine

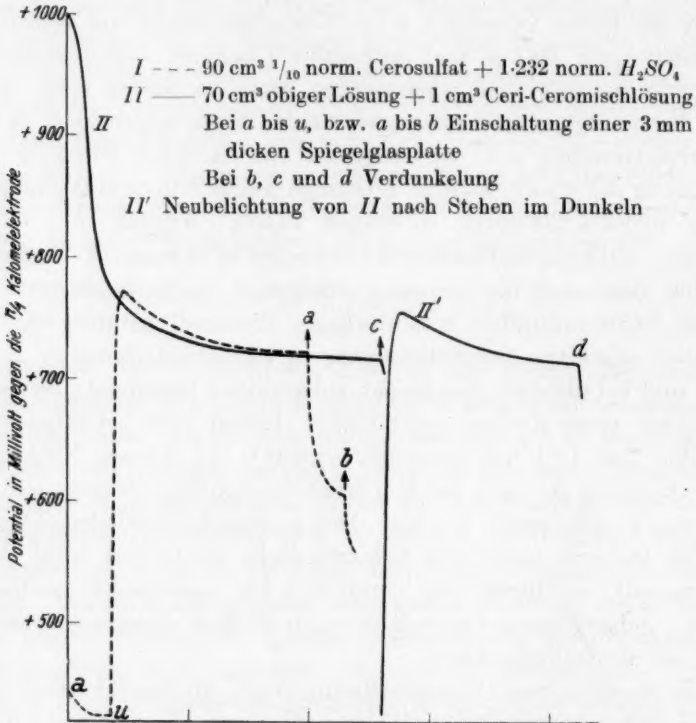

Fig. 1.

saure Cerosalzlösung beim Bestrahlen annahm (siehe Fig. 1). Man erreicht also von beiden Seiten dasselbe Potential. Die bis zum Endeffekt bestrahlte Cerisalzlösung verhält sich nunmehr wie eine Cerosalzlösung und gibt auch im Dunkeln und bei erneuter Bestrahlung dieselben Effekte wie letztere.

Die Cerisulfatlösung zersetzt sich also offenbar im Licht unter Bildung von Cerosulfat und entsprechend sinkt das anfänglich sehr hohe Elektrodenpotential ab. Je konzentrierter an Ceri die Ausgangs-

lösung war, um so langsamer macht sich die Konzentrationsverminderung an Ceri am Elektrodenpotential fühlbar. Die Photolyse führt schliesslich sehr wahrscheinlich zu einem Gleichgewicht, das neben fast reinem Ceroion nur geringe Mengen Ceriion enthält, die der bestrahlten Lösung eine nur schwach gelbliche Farbe erteilen. Lässt man die bestrahlte Lösung im Dunkeln stehen, so wird sie schliesslich farblos, dürfte aber, wie die Beobachtungen von HOWELL FURMAN[1]) zeigen, immer noch merkliche Mengen Ceriion enthalten. Der Positiveffekt in reinem Cerosalz kann andererseits sehr einleuchtend durch Bildung von sehr geringen Mengen Ceriion, die in neutraler Lösung natürlich Bildung von basischem Salz nach sich ziehen muss, erklärt werden. Die in Cero- und Cerisalzlösungen beobachteten Photopotentialänderungen dürften danach keine eigentlichen BECQUEREL-Effekte darstellen.

III. Allgemeines zur Messung bei offener Kette.

Die in der ersten und der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Ergebnisse wurden sämtlich durch Messung bei offener Kette gewonnen, also mittels derselben Methode, die die meisten Forscher auf diesem Gebiete (BAUR und seine Schule, SVENSSON u. a.) angewendet haben. Es muss nun darauf hingewiesen werden, dass die so erhaltenen Resultate im allgemeinen rein qualitativen Wert haben. Nur die Richtung und meist auch Grössenordnung der beobachteten Effekte werden stets wiedergefunden. Dagegen können auch bei Vermeidung aller sogleich zu schildernden Fehlerquellen die Absolutwerte der Potentialänderung unter sonst gleichen Umständen bei Messung an offener Kette 15 bis 40% schwanken[2]). Der Grund hierfür liegt in der oft äusserst langsamen Einstellung und schlechten Reproduzierbarkeit der Dunkelpotentiale, auch bei sorgfältiger Einhaltung der Versuchsbedingungen[3]). Auf die technischen Einzelheiten möge kurz hingewiesen werden, als Arbeitsregeln empfehlen wir bei:

a) Unruhiger, stark schwankender Einstellung des Elektrodenpotentials, die Ablesungen unmöglich macht (Ursache: Spurenweise Verunreinigung der Elektrode), am besten sofortige Neubehandlung der Elektrode mit Bichromat-Schwefelsäure, gründlich spülen und

[1]) HOWELL FURMAN, loc. cit. [2]) Besonders merkwürdig verhält sich, wie später gezeigt werden wird, $CuSO_4$ aq. Über eine Verbesserung der Methode kann in einer folgenden Abhandlung erst berichtet werden. [3]) Insbesondere gleichen und stets in gleicher Weise gereinigten Elektroden.

längeres Einsetzen in Ferri-Ferrosalzlösung; mitunter genügt sehr langes Stehenlassen unter N_2-Rührung vor der Belichtung.

b) Zu geringem oder verkehrt gerichtetem Effekt (Ursache: Isolationsfehler an der Elektrode bzw. Nebenschlüsse zwischen Dunkel und Lichtelektrode von kleinem Widerstand oder Unreinheit des Rührgases oder gar der Lösung); man kontrolliere die Apparatur mittels eines Elektrolyten genau bekannten Effekts, z. B. $CuSO_4$-Lösung, die sich recht gut reproduzierbar und ziemlich rasch einstellt.

In einzelnen Fällen mögen bei stets genau gleichem Messverfahren auch zahlenmässig einigermassen übereinstimmende Beobachtungen zu erzielen sein. Trotzdem muss aber bei der Beurteilung der in der Literatur aus Messungen an offener Kette angegebenen Daten stets beachtet werden, dass dieselben höchstens Richtung und Grössenordnung des Effekts richtig geben, die mitgeteilten Potentialänderungen aber durchaus kein quantitatives Mass des Effekts darstellen. Überdies ist zu bedenken, dass selbst zur nur qualitativ richtigen Erfassung des BECQUEREL-Effekts eine grosse Reihe bisher noch viel zu wenig gewürdigter Fehlerquellen und Faktoren berücksichtigt werden muss. Von diesen wurde bereits in der I. Mitteilung besprochen und möge hier durch drei besonders typische Beispiele charakterisiert werden der

IV. Einfluss geringer Mengen von Verunreinigungen.

a) Während Uranylsulfat in Wasser einen starken Negativeffekt zeigte, fand TRÜMPLER[2]) beim Uranylchlorid keinen oder Positiveffekt. Eigens nach DITTRICH[3]) hergestelltes, reinstes Uranylchlorid zeigt aber, wie wir fanden, nicht nur stets einen Negativeffekt, sondern auch einen solchen ganz ähnlicher Grösse wie beim Sulfat. Das von TRÜMPLER verwendete Uranylchlorid (vermutlich ein Handelspräparat) war also sicher etwas unrein, obschon auch dieser Forscher sicherlich auf den Reinheitsgrad seiner Präparate geachtet haben dürfte.

b) Eine frisch bereitete Lösung von reinem $CuSO_4 \cdot 5$ aq in Leitfähigkeitswasser wurde gemessen und hierauf einige Wochen in Kolben aus gewöhnlichem Glas stehen gelassen. Der BECQUEREL-Effekt war, wie wiederholte, unabhängige Versuche zeigten, stets viel geringer, mitunter sogar völlig Null geworden. In wohlausgedämpften Jenaglas-

[1]) G. TRÜMPLER, loc. cit. [2]) DITTRICH, Z. physikal. Chem. **29**, 449. 1899. Diss., Leipzig 1899.

kolben war ein ähnlicher Rückgang innerhalb derselben Zeit nicht festzustellen. Äusserlich waren die Lösungen in allen Fällen völlig unverändert. Es muss offenbar eine Spur aus dem Glas aufgenommenen Alkalis oder Eisens genügt haben, um den Effekt zu vernichten. Eine Spur H_2SO_4 beeinflusst den Effekt ebenfalls deutlich, wenn auch nicht ebenso stark.

c) Wichtiger noch ist der Einfluss von Verunreinigungen des Lösungsmittels, also des verwendeten Wassers, der allerdings im allgemeinen nur bei äusserst verdünnten Lösungen, dann aber überraschend stark, hervortritt. Wie stark hier Spuren von Verunreinigungen wirken, zeigt am schlagendsten die Beobachtung, dass von zwei Wasserproben mit $\varkappa = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$ bzw. $1{\cdot}66 \cdot 10^{-6}$ bei 16° die erstere einen kräftigen Negativ-, die letztere aber einen starken Positiveffekt zeigte. Bei 1 norm. bis 1000 norm. Lösungen guter Elektrolyte war bei unseren Versuchen ein Einfluss des verwendeten Wassers wenig hervortretend. Doch empfiehlt es sich zur Sicherheit stets Leitfähigkeitswasser zu verwenden und dessen Reinheit durch Leitfähigkeitsbestimmungen zu kontrollieren.

V. Einfluss des Rührgases.

Der zur Rührung verwendete Stickstoff darf keinerlei erheblichere Mengen Sauerstoff enthalten. Eine unreine Stickstoffprobe, die nach gasanalytischer Untersuchung 9% O_2 enthielt, veranlasste bei Kupfersulfat eine Verminderung des Effekts von 0·200 bis 0·250 Volt auf 0·090 Volt. Der von uns verwendete Stickstoff (von Philips, Eindhoven) enthielt höchstens 0·2% O_2.

Über den Einfluss anderer Gase liegen nur wenige Mitteilungen in der Literatur vor[1]). Eigene Versuche an Lösungen von Cadmiumsulfat (starker Positiveffekt) und Kupfersulfat (starker Negativeffekt) lehrten, dass die Natur des Rührgases wenigstens nur die Grösse, nicht aber Richtung des Effekts beeinflusste, wenn Elektroden aus Platin, Gold oder Iridium zur Verwendung kamen, wie am einfachsten beistehende Diagramme (Fig. 2) lehren.

VI. Einfluss des Elektrodenmaterials und der Elektrodengrösse.

Die auf den Fig. 2a bis 2c vereinigten Versuchsdaten lehren zugleich, dass ein grundsätzlicher Einfluss des Elektrodenmetalls nicht be-

[1]) Z. B. bei Svensson, der erfolglos versuchte, den Becquerel-Effekt durch Zuführung von O_2 bzw. H_2 im Dunkeln nachzuahmen, siehe Ark. Kemi, Mineral., Geologie 7, 19. 1919.

Fig. 2a.

Volle Kurven $CdSO_4$ $^1/_1$ norm. in Wasser an { *Pt* 1, *Au* 2, *Ir* 3

Gestrichelte Kurven $CuSO_4$ $^1/_1$ norm. in Wasser an { *Pt* I, *Au II*, *Ir III*

Alles in N_2-Rührung.

Fig. 2b.

Volle Kurven $CdSO_4$ $^1/_1$ norm. aq an { *Pt* 1, *Ir* 2, *Au* 3

Gestrichelte Kurven $CuSO_4$ $^1/_1$ norm. aq an { *Pt* I, *Au II*, *Ir III*

Alles mit O_2-Rührung.

Fig. 2c.

Volle Kurven $CdSO_4$ $^1/_1$ norm. aq an { *Pt* 1, *Au* 2, *Ir* 3

Gestrichelte Kurven $CuSO_4$ $^1/_1$ norm. aq an { *Pt* I, *Au II*, *Ir III*

Alles mit H_2-Rührung

steht, wenigstens soweit Edelmetallelektroden in Betracht kommen. Im ganzen stellte sich der Effekt an Goldelektroden etwas schneller ein und übertraf mitunter denjenigen am Platin, während Iridiumelektroden eher ungünstigere Eigenschaften zeigten. Die direkte Belichtung der *Pt*-, *Au*- und *Ir*-Elektroden war von keinerlei Einfluss.

An Quecksilberelektroden wurde ein kleiner Effekt, der aber in jeder Hinsicht dem am Platin beobachteten analog war, gefunden, dasselbe gilt von Wolframelektroden. Mit Tantalelektroden konnten keine gut definierten Effekte gemessen werden, die Belichtung der Elektrode ergibt dagegen einen sehr starken, wohlcharakterisierten Eigeneffekt, der im Dunkeln abklingt, und zur Zeit genauer untersucht wird.

Besondere Versuche über den Einfluss der Elektrodengrösse lehrten, dass, wie zu erwarten, der Effekt sich um so rascher einstellt und unter gleichen Umständen um so grösser erscheint, je kleiner die benutzte Elektrode ist. Doch ist der Einfluss der Elektrodengrösse im ganzen recht gering. Eine blanke, wellblechartig gefaltete Platinelektrode von 5×6 cm und ein Platindraht von 0·3 mm Dicke und einigen Zentimetern Länge zeigten bei Bestrahlung nebeneinander Potentialänderungen von bezüglich 0·356 und 0·380 Volt. Obschon die Blechelektrode also mehrere hundertmal so grosse Oberfläche besass, ist der Effekt an ihr nur etwa 6% kleiner[1]). Erst wenn durch Platinierung die Elektrodenoberfläche ganz unvergleichlich viel grösser gemacht wird, sinkt der Effekt auf kleine Werte ab[2]).

Von dem immerhin deutlichen Unterschied im Verhalten besonders grosser und sehr kleiner Elektroden kann man Gebrauch machen, um die Existenz eines BECQUEREL-Effekts in extrem verdünnten Lösungen bzw. sehr schlecht leitenden Medien nachzuweisen. Man lässt hierzu eine grosse Blechelektrode und eine kurze dünne Platinelektrode nebeneinander in die betreffende Flüssigkeit eintauchen und misst die im Licht zwischen beiden auftretende Potentialdifferenz. Ist kein BECQUEREL-Effekt anwesend, so bleibt dieselbe trotz der Bestrahlung Null, ist ein solcher vorhanden, so wird sie einen gewissen Wert erreichen müssen, der allerdings in manchen Fällen klein sein kann. Ein negatives Resultat beweist daher zwar nicht, dass kein BECQUEREL-Effekt besteht, ein positives kann aber nur auf die Existenz eines BECQUEREL-Effekts zurückgeführt werden.

[1]) Die Kapazität der Elektrode spielt danach keineswegs eine so bedeutsame Rolle, als die Vertreter der „Aufladungstheorie" (z. B. GOLDMANN) annahmen.
[2]) Siehe I. Mitteilung, loc. cit., S. 104 ff.

VII. Einfluss des Lösungsmittels.

Die Frage, ob ein BECQUEREL-Effekt auch in nichtwässeriger Lösung auftritt und ob dann ein spezifischer Einfluss des Mediums besteht, ist von so vielseitigem Interesse, dass sie wenigstens für einige Medien geprüft werden musste. Verwendet wurden absoluter Alkohol, Acetonitril und Benzonitril. Die in der üblichen Weise[1]) gereinigten Medien zeigten die folgenden Siedepunkte und spezifischen Leitfähigkeiten:

Wasser	Sdp.	100·0°	760 mm	$\varkappa = 1{\cdot}1$	und	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	bei	16°
Alkohol	„	78·5°	765 „	$\varkappa = 3{\cdot}0$	„	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	„	16°
Acetonitril	„	81·6°	760 „	$\varkappa = 2{\cdot}5$	„	$0{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	„	16°
Benzonitril	„	191·3°	760 „	$\varkappa = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$.				

Als Elektrolyte dienten in allen Medien lösliche Farbstoffe, nämlich Brillantgrün, Rhodamin B und Eosinnatrium in gesättigter Lösung. Der als Rührgas benutzte Stickstoff (und die Gefässe, die er durchsetzte) wurde sorgfältig getrocknet und passierte dann vor dem Eintritt in das Belichtungsgefäss Waschflaschen mit reinem Medium. Als Dunkelelektrode diente eine grosse platinierte Platinelektrode, die in einem besonderen Gefäss in dieselbe Lösung tauchte, die auch im Belichtungsgefäss verwendet war, Lichtelektrode war ein kurzer Platindraht.

War die Potentialdifferenz zwischen Licht- und Dunkelelektrode im Dunkeln konstant geworden, so wurde belichtet, aber meist nicht abgewartet, bis der maximale Effekt erreicht war. Dies empfiehlt sich bei Farbstoffen schon deshalb, weil bei langer Bestrahlung leicht Photolysen auftreten können; überdies zeigte sich, dass die Lichtelektrode auf Änderungen der Lichtintensität oder -zusammensetzung prompter reagiert, wenn dieselben während des Anklingens erfolgen. Auch das Abklingen des Effekts im Dunkeln verläuft innerhalb gewisser Grenzen um so schneller, je kürzer die vorhergehende Belichtung war. Auf die mögliche theoretische Bedeutung dieser Erscheinungen kommen wir noch zurück. Die Beobachtungsresultate sind in Fig. 3 dargestellt.

Ähnlich wie in „reinem" Wasser lassen sich auch in den organischen Medien selbst noch Effekte feststellen, die zweifellos auf geringe Spuren von Elektrolyten, die sie trotz sorgfältiger Reinigung enthalten, zurückgehen. Die Farbstofflösungen zeigen in allen Medien meist sehr bedeutende Effekte, die nach Richtung und Grösse charakte-

[1]) Über die Reinigung der Lösungsmittel siehe LIFSCHITZ und GIBBES, Berl. Ber. **61**, 1463. 1928.

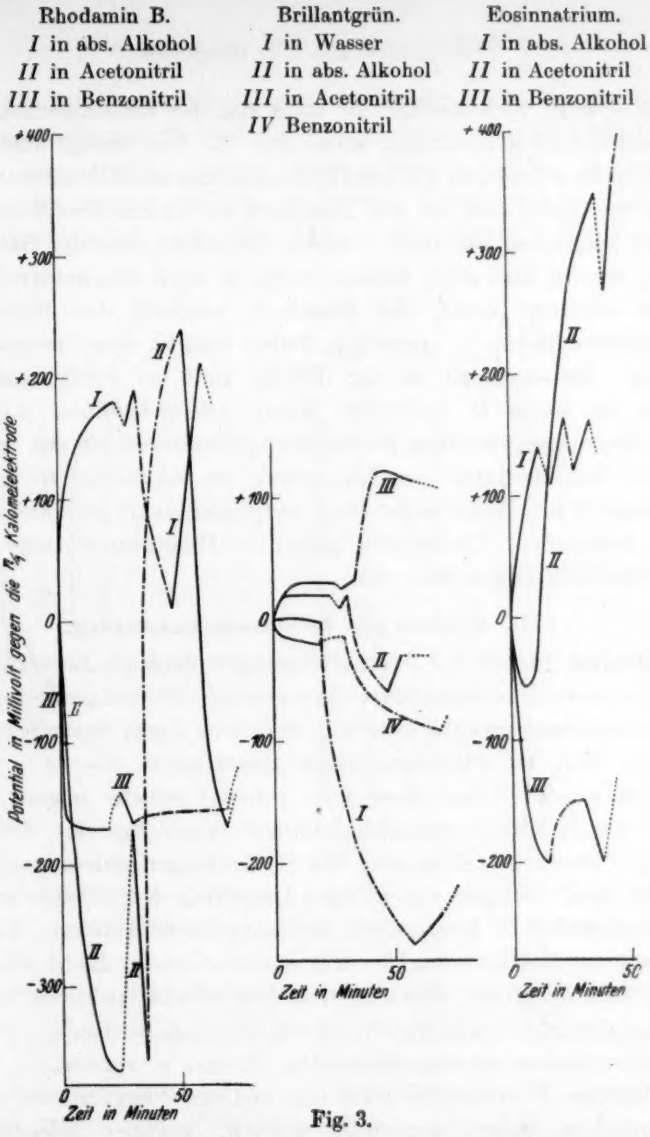

Fig. 3.

Stickstoff-Rührung
——— Belichtung hinter 3 mm dicker Glasplatte.
–·–·– Belichtung mit voller Strahlung der Heraeus-Lampe.
····· Dunkel.

Zwecks Raumersparnis sind die Dunkel-Ausgangspotentiale überall gleich Null gesetzt, ihre wirklichen Werte waren:

	Rhodamin B.	Brillantgrün	Eosinnatrium
Wasser	—	+ 0·217	—
Alkohol	— 0·070	— 0·030	— 0·075
Acetonitril	— 0·255	+ 0·056	— 0·170
Benzonitril	— 0·480	+ 0·200	— 0·250

ristisch sowohl vom Medium als auch von der Zusammensetzung des erregenden Lichts abhängen (siehe Fig. 3). Das unregelmässige Verhalten vieler wässerigen Farbstofflösungen, das auch schon STAECHELIN feststellte, findet sich bei den Lösungen in organischen Medien nicht wieder. Im ganzen lehren die Versuche wiederum, dass der BECQUEREL-Effekt, wie an fast allen Elektrolyten, so auch anscheinend in allen Medien auftritt; nicht das Bestehen, sondern das Fehlen eines BECQUEREL-Effekts in speziellen Fällen fordert eine besondere Aufklärung. Insbesondere ist der Effekt auch in völlig wasserfreien Medien, die weder $H^{\cdot}$ noch OH' liefern, zu beobachten. Aus den in Fig. 3 zusammengestellten Beobachtungsresultaten ist der spezifische Einfluss des Mediums deutlich genug zu erkennen, so gibt z. B. Rhodamin B in Alkohol sogar einen entgegengesetzt gerichteten Effekt wie in Acetonitril. Gleichzeitig geben die Diagramme einige orientierende Beobachtungen über den

VIII. Einfluss der Lichtzusammensetzung,

der natürlich gerade bei Farbstofflösungen deutlich hervortritt. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass einmal mit dem gesamten Quarzultraviolett, andererseits aber nur dem von 3 mm Spiegelglas durchgelassene Teil der Strahlung einer Quarzlampe, also $\lambda > 3600$ ÅE, bestrahlt wurde. Schon diese ganz rohen Versuche zeigen, dass der BECQUEREL-Effekt in charakteristischer Weise von der Wellenlänge abhängt. Durch die Zulassung des Wellenlängengebiets von 3600 bis 2300 ÅE wird vielfach ein völliger Umschlag des Effekts erzielt, so bei Rhodamin B in Benzonitril, Brillantgrün in Alkohol. Vorbehältlich weiterer Beobachtung in monochromatischem Licht scheint uns hieraus hervorzugehen, dass eine charakteristische spektrale Verteilung des BECQUEREL-Effekts besteht, deren Studium wertvolle Aufschlüsse über verschiedene physiko-chemische Fragen verspricht.

Ähnliche Vorversuche sind mit analogen Ergebnissen auch an anorganischen Salzen angestellt worden, worüber gelegentlich in anderem Zusammenhange berichtet werden mag.

IX. Einfluss der Ionengattung.

Um eine wenigstens qualitative Vergleichung der Effekte in verschiedenen Elektrolyten zu ermöglichen, haben wir endlich eine Reihe weiterer Alkali- und Cadmiumsalze[1]), sowie einige Säuren unter mög-

[1]) Überdies wurden die Sulfate und Chloride des Kupfers und Uranyls genauer untersucht, über die in der folgenden Mitteilung ausführlicher berichtet werden wird.

lichst identischen Bedingungen untersucht. Die benutzten Stoffe waren entweder reinste käufliche Präparate (zur Analyse, mit Garantieschein) oder wurden eigens bereitet bzw. sorgfältig gereinigt. Sie wurden, wo immer möglich, zu 1 norm. Konzentration in Leitfähigkeitswasser gelöst. Die zum Teil in den beifolgenden Fig. 4 bis 7

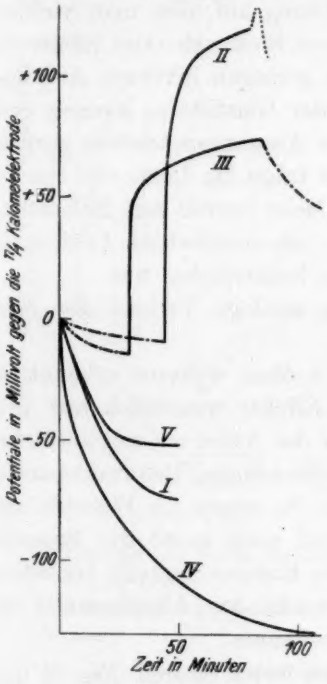

Fig. 4.

——— Belichtung mit voller Strahlung der Heraeus-Lampe.
–·–·– Belichtung hinter Glasplatte.
····· Dunkel.

Die Dunkelpotentiale sind überall Null gesetzt, ihre Werte betrugen bei:

I	*NaOH*	1 norm.	− 0·2519
II	*NaCl*	0·5 „	+ 0·074
III	*NaBr*	1 „	+ 0·212
IV	Na_2SO_4	1 „	+ 0·008
V	Na_2CrO_4	1 „	+ 0·078

Sämtlich in Wasser.

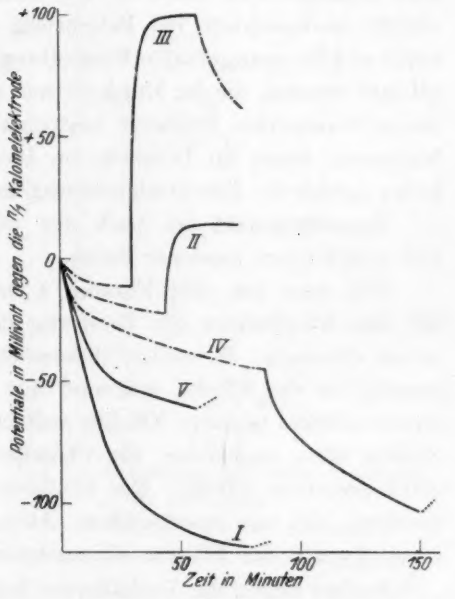

Fig. 5.

——— Belichtung mit voller Strahlung der Heraeus-Lampd.
–·–·– Belichtung hinter Glasplatte.
····· Dunkel.

Dunkelpotentiale Null gesetzt, ihr Wert betrug:

I	*KOH*	1 norm.	− 0·2283
II	*KCl*	1 „	+ 0·234
III	*KBr*	1 „	+ 0·204
IV	K_2SO_4	1 „	+ 0·040
V	K_2CrO_4	1 „	+ 0·035

Sämtlich in Wasser.

Die Lithiumsalze *LiF*, *LiCl*, *LiBr*, Li_2SO_4 geben völlig analoge Kurven, von deren Mitteilung daher abgesehen wurde.

wiedergegebenen Zeit-Potentialkurven schildern den Effekt natürlich nur qualitativ und der ungefähren Grössenordnung nach richtig, erlauben aber trotzdem einige allgemeine, vorläufige Schlüsse zu ziehen.

Die beobachteten Kurven verlaufen vielfach einfacher als die SVENSSONschen. Insbesondere tritt nur äusserst selten ein Richtungswechsel des Effekts während der Belichtung auf, den man vielfach wohl auf Spuren von Verunreinigungen von Elektrode oder Elektrolyt wird zurückführen müssen. Die relativ geringen inversen Anfangseffekte, insbesondere bei Belichtung hinter Glasfiltern, können vielleicht auf die mangelhafte Einstellung der Ausgangspotentiale zurückgeführt werden, die im Dunkeln nur sehr träge, im Licht viel rascher einem konstanten Endwert zustreben. Meist wurde mit Belichtung begonnen, wenn im Dunkeln im Laufe von mindestens 15 Minuten keine merkliche Potentialänderung mehr festzustellen war.

Bemerkenswert ist auch der völlig analoge Verlauf der Zeit-Potentialkurven analoger Salze.

Wie man aus den Figuren 4 und 5 ohne weiteres erkennt, ist bei den Alkalisalzen die Richtung des Effekts wesentlich nur vom Anion abhängig. Je weniger deformierbar das Anion ist, um so stärker negativ ist der Effekt, während mit zunehmender Deformierbarkeit immer stärker positive Effekte auftreten. So zeigen die Fluoride und Sulfate stets negativen, die Chloride und noch mehr die Bromide stark positiven Eftekt. Ein Einfluss des Kations besteht höchstens insofern, als mit wachsendem Atomgewicht des Alkalimetalls die Absolutwerte der Effekte abzunehmen scheinen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den freien Säuren (Fig. 6) und den Cadmiumsalzen (Fig. 7), die sich bemerkenswerterweise analog verhalten. Bei den übrigen Schwermetallsalzen ist die beherrschende Rolle des Anions völlig verschwunden, die farbigen Kationen bestimmen vielfach Richtung und oft sogar Grösse des Effekts vollständig, so zeigen Kupfersulfat- und chlorid einerseits, Uranylsulfat und -chlorid andererseits völlig gleichen Effekt.

Im ganzen scheint sich danach der BECQUEREL-Effekt wenigsten bei einfachen Elektrolyten, aus Beiträgen der Ionen zusammenzusetzen. Bei den Schwermetallsalzen mögen überdies in der Lösung anwesende Komplexionen noch eine ausschlaggebende Rolle spielen. Eine Diskussion dieser Verhältnisse kann erst versucht werden, wenn es gelingt, den BECQUEREL-Effekt quantitativ zu messen bzw. durch bestimmte Konstanten auszudrücken, die einen exakten Vergleich der

Ioneneffekte erlauben[1]). Dass die Effekte der einzelnen Ionengattung eng mit deren Deformierbarkeit bzw. Deformationsvermögen zusammenhängen, lassen aber schon die obigen qualitativen Beobachtungen deutlich erkennen[2]).

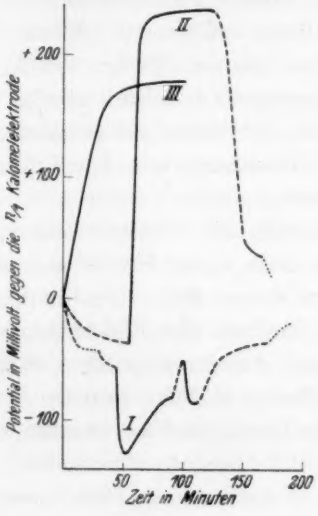

Fig. 6.

——— Belichtung mit voller Strahlung der *Hg*-Lampe.
– – – – Belichtung hinter Glasplatte.
····· Dunkel.

			Dunkelpotentiale
I	*HCl*	1·037 norm.	+ 0·347
II	*HBr*	1·425 „	+ 0·356
III	H_2SO_4	1·00 „	+ 0·0623

Sämtlich in Wasser.

Die Dunkelpotentiale sind Null gesetzt, in Wirklichkeit hatten sie die beigeschriebenen Werte.

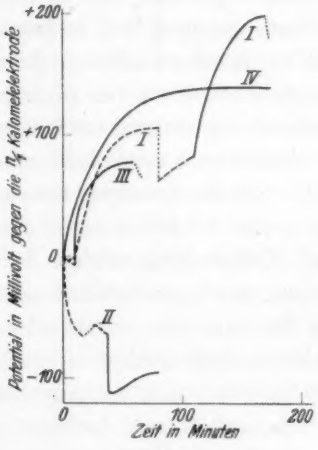

Fig. 7.

——— Belichtung mit voller Strahlung der *Hg*-Lamge.
– – – – Belichtung hinter Glasplatte.
····· Dunkel.

			Dunkelpotentiale
I	CdF_2,	gesättigte Lösung	+ 0·214
II	$CdCl_2$	0·5 norm.	+ 0·264
III	$CdBr_2$	0·5 „	+ 0·079
IV	$CdSO_4$	1 „	+ 0·0998

Sämtlich in Wasser

Die Dunkelpotentiale sind gleich Null gesetzt, in Wirklichkeit hatten sie beigeschriebene Werte.

[1]) Auf Unterschiede der Effekte bei den Alkali- und den Schwermetallsalzen kommen wir in der folgenden Mitteilung zurück.

[2]) Soweit untersucht, beeinflussen die einzelnen Ionengattungen den Becquerel-Effekt in ganz analoger Weise, wie den photoelektrischen Oberflächeneffekt des Wassers. Siehe z. B. W. Obolensky, Ann. Phys. (4) **39**, 961. 1912. L. Counson und A. Molle, Arch. (15) **10**, 231. 1928. Zur Theorie siehe P. Lenard, Heidelb. Akad. 1914, Abh. Nr. 27. Auch der spezifische Einfluss geringer Ver-

X. Besprechung der Ergebnisse.

Die im vorstehenden und in der I. Mitteilung geschilderten Untersuchungen hatten hauptsächlich eine allgemeine qualitative Orientierung über den Charakter des BECQUEREL-Effekts zum Ziele. Demgemäss wurde zunächst versucht, alle Faktoren zu ermitteln und zu verfolgen, die von wesentlichem Einfluss auf unseren Effekt sind. Wir gelangten so zur Erkenntnis einer ganzen Reihe von Fehlerquellen, die zum Teil bisher noch ungenügend beachtet worden sind, und zu der Feststellung, dass praktisch alle bisher mitgeteilten Messungen höchstens die Richtung und Grössenordnung des Effekts in Elektrolyten richtig zu beurteilen erlauben.

Darüber hinaus scheint auch aus den im vorstehenden mitgeteilten Beobachtungen hervorzugehen, dass unser Effekt auf photochemische Veränderungen zurückgehen muss. Seine Unabhängigkeit vom Elektrodenmaterial, der geringe Einfluss der Elektrodengrösse, der ungemein starke und spezifische von Verunreinigungen, Rührgas und Medium, vor allem aber seine auffallende Abhängigkeit — nach Richtung und Grösse — von der Wellenlänge, sind am ehesten, wenn nicht allein, nach der photochemischen Auffassung verständlich.

Es wurde nun bereits mehrfach bemerkt, dass Gleichgewichtsverschiebungen, Bildung von Konzentrationsketten usw. nicht angenommen werden können. Eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration bei der Bestrahlung konnte, wie früher mitgeteilt[1]), nicht nachgewiesen werden. Es müssen sonach im Lichte neue Molekül- bzw. Ionenarten gebildet werden.

Nun lehrt das Auftreten des Effekts in wasserfreien Medien, die weder $H^{\cdot}$ noch OH' liefern können, von neuem, dass eine Knallgaselektrolyse im Sinne E. BAURS zur Erklärung des Effekts nicht ausreichen kann. Die Photoprodukte müssen also entweder Umwandlungsprodukte, z. B. andere Oxydationsstufen, der bestrahlten Ionen sein oder energiereichere Formen der im Dunkeln anwesenden Ionen- bzw. Molekülarten.

unreinigungen findet sich bei OBOLENSKY wieder. Es braucht aber kaum betont zu werden, dass der genannte Oberflächeneffekt und unser Volumeffekt (BECQUEREL-Effekt) durchaus voneinander zu scheiden sind. Der Oberflächeneffekt tritt bei völlig anderen Wellenlängen ($\leqq 2000$ ÅE) auf, mit unserer Anordnung wäre er überhaupt nicht zu messen. Umgekehrt würde ein BECQUEREL-Effekt mittels der Anordnung von OBOLENSKY bzw. COUNSON und MOLLE nicht festzustellen sein. Die Analogie der Ionenwirkung kann aber vielleicht bei der späteren Aufstellung einer Theorie unseres Effekts von Wert sein.

[1]) I. Mitteilung, S. 91.

Die erste dieser Auffassungen ist bereits durch BAUR und seine Schule geprüft und abgelehnt worden, bei einfachen Elektrolyten, wie etwa KCl, ist sie von vornherein kaum möglich. Die Bildung energiereicherer Primärprodukte bei Bestrahlung, aber auch bei chemischen Reaktionen[1]), ist in neuerer Zeit in immer zahlreicheren und verschiedenartigeren Fällen einwandfrei sichergestellt worden. Derartige Molekülarten besitzen mitunter eine immerhin erhebliche Lebensdauer und könnten sehr wohl Potentialänderungen der beobachteten Art veranlassen. Insbesondere könnten derartige aus angeregten Molekülen oder Ionen gebildete Molekülarten oder durch sie gebildete Komplexe stärker oder schwächer adsorbierbar sein als die normalen „Dunkelmoleküle". Bei Bestrahlung des Elektrolyten würde somit die Zusammensetzung im Elektrodenvolumen verändert werden[2]). Für eine derartige Annahme würde unter anderem die Beobachtung sprechen, dass das Auftreten unseres Effekts an die Anwesenheit fester Elektrodenflächen gebunden scheint. An der Phasengrenze zwischen wässeriger und amylalkoholischer Bromkaliumlösung konnten wir z. B., trotz intensiver Bestrahlung und trotzdem beide Phasen für sich sehr bedeutende Effekte an Platinelektroden geben, keinerlei Potentialänderung feststellen. Das langsamere Abklingen nach längerer Bestrahlung, der spezifische Einfluss geringer Mengen von Verunreinigungen, die Allgemeinheit des Effekts usw. sind zwanglos zu erklären, wenn Adsorptionserscheinungen eine massgebende Rolle beim Zustandekommen unseres Effekts spielen. Unter allem Vorbehalt könnte daher die Hypothese zur Diskussion gestellt werden, dass bei der Bestrahlung eine Verlagerung von Elektronen in den Ionen bzw. Komplexmolekülen erfolgt, die zur Bildung vorübergehend beständiger Formen führt. Diese energiereicheren Molekülarten sind durch mehr oder weniger stark veränderte Adsorbierbarkeit an der Elektrode ausgezeichnet. Die demzufolge veränderte Zusammensetzung des Elektrodenadsorptionsvolumens veranlasst dann eine Veränderung des Elektrodenpotentials[3]). Inwiefern eine derartige Auffassung befriedigen kann, müssen weitere Untersuchungen lehren.

---

[1]) Hingewiesen werde nur z. B. auf die entsprechenden Auffassungen über den Mechanismus der zahlreichen Leuchtreaktionen, sowie auf die kürzlich mitgeteilten Beobachtungen von OBERHAUSER und HENSINGER, Berl. Ber. **61**, 521. 1928 an Oxalsäurelösungen, in denen chemische wie optische Aktivierungen möglich geworden sind. [2]) Also im Adsorptionsvolumen an der benutzten Elektrode. [3]) Es handelt sich also danach — im Gegensatz zur Auffassung GOLDMANNS u. a. —

Zusammenfassung.

1. Die Arten des Becquerel-Effekts werden im Hinblick auf Chr. Winthers Auffassungen vorläufig besprochen.

2. Der Becquerel-Effekt in Elektrolyten (Volumeffekt, Becquerel-Effekt zweiter Art) geht nicht auf einfach formulierbare, photochemische Gleichgewichtsverschiebungen zurück.

3. Eine derartige Verschiebung eines Oxydations-Reduktionsgleichgewichts liegt bei Ceriumsalzen vor.

4. Der bedeutende Einfluss geringer Mengen von Verunreinigungen der Lösung, der Elektrodenoberfläche und der Rührgase wird festgestellt und charakterisiert. Das Elektrodenmaterial hat keinen grundsätzlichen, die Elektrodengrösse nur geringen Einfluss auf den Effekt.

5. Der Becquerel-Effekt tritt auch in nichtwässerigen bzw. wasserfreien Medien sehr stark auf.

6. Er ist in charakteristischer Weise abhängig von der Wellenlänge, dem Medium und den anwesenden Ionengattungen.

7. Die Messung des Effekts bei offener Kette gibt höchstens Richtung und Grössenordnung desselben richtig an.

8. Es wird eine Hypothese über die Ursachen des Effekts zur Diskussion gestellt.

---

nicht um eine Elektronenabspaltung aus gelösten Molekülen und Aufladung der Elektrode durch diese Elektronen. Der veränderte Energiegehalt der bestrahlten Moleküle wird sich natürlich auch in verändertem chemischen Verhalten kundgeben können.

Groningen, Anorgan.-Physikal.-Chem. Laborat. d. Rijks-Universiteit.

Reaktionskinetische Studien über die Bromierung und Chlorierung aliphatischer Nitroverbindungen in halogenwasserstoffsaurer wässeriger Lösung.

Von

Rudolf Junell.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Upsala. Prof. Dr. L. Ramberg.)

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 1. 29.)

Inhalt.

Eine elektrometrische Methode zur Titration von Brom bzw. Chlor bei Gegenwart von aliphatischen Nitroverbindungen. Bromierung von Nitropropan, Dibromnitromethan, Monobromnitromethan und Nitromethan sowie Chlorierung von Nitromethan sind kinetisch studiert worden. Die Reaktionen sind monomolekular in bezug auf den Nitrokörper. Bei Nitromethan sind drei konsekutive monomolekulare Reaktionskonstanten bestimmt worden.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass aliphatische Nitroverbindungen $RR'CHNO_2$ Salze bilden können. In diesen Salzen liegen die Nitrokörper in einer tautomeren Form, der iso- oder aci-Form $RR'C{:}NO_2H$, vor[1]). Wenn man eine Nitroverbindung aus ihrem Salz in Freiheit setzt, erhält man die aci-Form, die sich jedoch mehr oder weniger rasch und vollständig in die echte Nitroform umlagert[2]). Zum Unterschied von den echten Nitrokörpern reagieren die Salze und die aus ihnen in Freiheit gesetzten aci-Formen momentan mit Brom[3]). Diesen Umstand benutzten K. H. Meyer und P. Wertheimer[4]) zur quantitativen Bestimmung von aci-Formen neben echten Nitrokörpern durch Bromtitration.

Es ist jedoch von Herrn Prof. Ludwig Ramberg[5]) festgestellt worden, dass sich Nitromethan in wässeriger Lösung, auch ohne vorherige Überführung in die aci-Form durch Salzbildung, bromieren lässt und dass diese Bromierung nicht momentan verläuft.

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Ludwig Ramberg und unter seiner Leitung unternahm ich eine reaktionskinetische Untersuchung

[1]) A. Michael, J. pr. Chem. (2) **37**, 507. 1888. J. U. Nef, Ann. Chem. **270**, 330. 1892. **280**, 263. 1894. [2]) A. Hantzsch und A. Veit, Berl. Ber. **32**, 607. 1899. [3]) V. Meyer, Ann. Chem. **171**, 48. 1874. A. Hantzsch und H. Kissel, Berl. Ber. **32**, 3137. 1900. [4]) K. H. Meyer und P. Wertheimer, Berl. Ber. **47**, 2374. 1914. [5]) Privatmitteilung.

über die Bromierung von sek. Nitropropan, Nitromethan und dessen Mono- und Dibromderivat, sowie über die Chlorierung von Nitromethan in halogenwasserstoffsauren wässerigen Lösungen. Bei dieser Untersuchung folgte ich dem Reaktionsverlauf durch Titrieren auf Brom bzw. Chlor.

Die studierten Reaktionen lassen sich durch folgende Bruttoformeln darstellen:

$$(CH_3)_2CHNO_2 + Br_2 = (CH_3)_2CBrNO_2 + HBr$$
$$CHBr_2NO_2 + Br_2 = CBr_3NO_2 + HBr$$
$$CH_2BrNO_2 + 2\,Br_2 = CBr_3NO_2 + 2\,HBr$$
$$CH_3NO_2 + 3\,Br_2 = CBr_3NO_2 + 3\,HBr$$
$$(3\,Cl_2) \quad (Cl_3) \qquad (3\,HCl)$$

Da bei diesen Reaktionen Halogenwasserstoffsäure gebildet wird, wodurch der Reaktionsverlauf beeinflusst werden kann, wurden die Versuche in schon bei Reaktionsbeginn 1 norm. Halogenwasserstoffsäuren ausgeführt. Diese Säurekonzentration dürfte genügend hoch sein, um eine Vernachlässigung der Veränderung im Laufe der Reaktion zu gestatten; die Anfangskonzentration an Halogen überstieg nämlich nur in einem einzigen Falle 0·06 mol.[1]).

I. Sekundäres Nitropropan.

Das sekundäre Nitropropan ist die einfachste nichtsubstituierte aliphatische Nitroverbindung mit nur einem beweglichen Wasserstoffatom. Das Material für die Untersuchung wurde nach KOHLER[2]) aus iso-Propyljodid und Silbernitrit dargestellt. Das Rohprodukt wurde wiederholten fraktionierten Destillationen unterworfen. Bei den kinetischen Versuchen gelangte die bei 118·3° bis 118·7° (757 mm Hg) übergehende Fraktion zur Verwendung.

Die Bromwasserstoffsäure (Kahlbaum, chlorfrei) wurde in einem nur aus Glas bestehenden Apparat destilliert; für die Zwecke der Untersuchung wurde nur der völlig farblos übergehende Anteil aufgefangen. Die Verdünnung auf die gewünschte Konzentration erfolgte mit aus einem Glasapparat unter Zusatz von $KMnO_4$ und H_2SO_4 umdestilliertem Wasser.

Bei der Ausführung einer Reaktionsserie wurde folgenderweise verfahren. In einem Wägegläschen mit eingeschliffenem Stöpsel wird

[1]) L. RAMBERG, Z. physikal. Chem. **34**, 564. 1900. [2]) E. P. KOHLER, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 898. 1916.

Nitropropan eingewogen. Aus diesem Gewicht berechnet man die Menge Bromwasserstoffsäure, welche erforderlich ist, um mit dem Nitropropan eine Lösung von beabsichtigtem Gehalt zu geben, und misst diese Menge in einer Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel ab. Dann lässt man das Wägegläschen in die Flasche fallen und mischt gut durch Schütteln. In derselben Weise bereitet man eine Bromlösung von geeigneter Konzentration. Von diesen Lösungen entnimmt man dann mit Pipetten passende Mengen und mischt sie in einer schmalen und hohen Flasche mit gut eingeschliffenem Stöpsel. Die Mengen werden so gewählt, dass die Flasche nahezu voll ist. Die Flasche wird kräftig geschüttelt, worauf man den Glasstöpsel rasch durch einen doppelt durchbohrten Gummistöpsel ersetzt, der eine Anordnung für die Entnahme des Reaktionsgemisches trägt. Diese Anordnung ist in Fig. 1 abgebildet. *A* ist die Flasche mit dem Reaktionsgemisch, *B* eine 10-cm³-Pipette (alle Messgefässe wurden durch Auswägen mit Wasser geeicht), die mit Hilfe des Dreiwegehahns *C* mit der Flasche *A* oder mit der Kapillare *D* in Verbindung gesetzt werden kann. Mit Hilfe einer Luftpumpe kann man die Flasche *E* unter Überdruck setzen und so das Reaktionsgemisch in die Pipette pressen oder aus der Kapillare ausrinnen lassen.

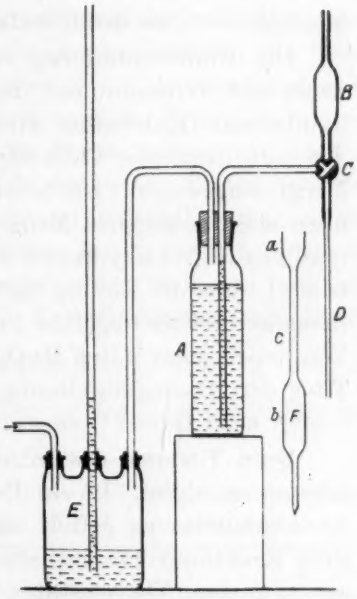

Fig. 1.

Mit Hilfe dieser Anordnung füllt man das Reaktionsgemisch in 10 bis 15 Glasröhren von ungefähr 10 cm³ Inhalt. Die Form dieser Glasröhren erhellt aus *F* in Fig. 1; bei *a* und *b* sind sie numeriert. Die Glasröhren werden vorher mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigt, mit Wasser gespült, getrocknet und gewogen. Die Röhren werden bis an die Kapillare gefüllt, diese wird bei *c* abgeschmolzen und beide Teile werden gemeinsam gewogen. Vor Beginn der Röhrenfüllung wird Reaktionsgemisch in die Pipette gepresst, worauf der Inhalt zwischen zwei Marken der Pipette in ein Wägegläschen abgefüllt wird und dann

gewogen. In dieser Weise erfährt man das spez. Gewicht der Lösung und kann das Volumen des Reaktionsgemisches in den einzelnen Röhren berechnen. Die Röhren werden dann gleichzeitig in einen Thermostaten bei $59{\cdot}93 \pm 0{\cdot}05°$ eingebracht.

Nachdem die Röhren die Thermostatentemperatur angenommen haben (nach 15 bis 20 Minuten), wird der Inhalt einer Röhre auf Brom titriert. Der gefundene Wert wird als Anfangswert der Bromkonzentration betrachtet und der daraus berechnete Wert der Nitropropankonzentration als deren Anfangswert.

Die Brombestimmung erfolgt mit Titerlösungen von arseniger Säure und Kaliumbromat, die folgenderweise hergestellt werden. Kaliumbromat (Kahlbaum) wird aus Wasser umkristallisiert, zuerst an der Luft, dann über Chlorcalcium getrocknet und in der theoretischen Menge eingewogen. Die arsenigsaure Lösung erhält man durch Auflösen einer gewogenen Menge arseniger Säure (Kahlbaum „Zur Analyse") in Natriumhydroxyd (e metallo), worauf man so viel Salzsäure zusetzt, dass die Lösung nach dem Verdünnen auf den gewünschten Arsenigsäuretiter ungefähr 1 norm. in bezug auf die Säure wird. Zum Verdünnen dient mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 umdestilliertes Wasser. Der Titer der Arsenigsäurelösung wird auf die Bromatlösung durch Titrieren nach GYÖRY[1]) eingestellt.

Beim Titrieren des Inhalts der Reaktionsröhren wird folgendermassen verfahren. In ein Becherglas wird aus einer Bürette soviel Arsenigsäurelösung gefüllt, dass sie sicher für die Reduktion der in einer Reaktionsröhre enthaltenen Brommenge ausreicht. Eine Röhre wird aus dem Thermostaten genommen und möglichst rasch in die Arsenigsäurelösung entleert. Zu diesem Zweck wird die eine Spitze der Röhre unter der Arsenigsäurelösung abgebrochen, dann auch die obere Spitze, die Röhre wird ausgeblasen, Arsenigsäure wird einmal in die Röhre zurückgesaugt, und schliesslich wird die Röhre mit Wasser gespült. Der Zeitpunkt für die Entleerung der Röhre wird notiert. Dann setzt man zur Probe soviel konzentrierte Salzsäure, dass sie bei Beendigung der Titration 1·5 bis 2 norm. in bezug auf Säure ist. Die Probe wird langsam mit Bromatlösung versetzt, bis eine schwache Gelbfärbung durch freies Brom sichtbar wird, worauf man weitere 5 bis 10 Tropfen Arsenigsäure und 1 bis 2 Tropfen Methylorange zu-

[1]) ST. GYÖRY, Z. analyt. Chem. **32**, 415. 1893. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. II, S. 584. Leipzig und Wien 1922.

setzt. Durch tropfenweisen Zusatz von Bromat bis zum Verschwinden der Methylorangefarbe wird die Analyse beendigt; nach dem Zusatz jeden Tropfens wartet man 1 Minute. Aus der in dieser Weise bestimmten Bromkonzentration berechnet man dann die entsprechende Nitropropankonzentration.

Mehrere Versuchsreihen mit variierenden Anfangskonzentrationen von Brom und Nitropropan wurden ausgeführt. Als Beispiel einer solchen sei Tabelle 1 angeführt. Am Kopfe der Tabelle sind angegeben die aus den Einwagen berechneten Konzentrationen von Brom und Nitropropan, die Zusammensetzung des Lösungsmittels, die Temperatur und die Logarithmen des Titers N der Arsenigsäurelösung und des spez. Gewichts s des Reaktionsgemisches. In den Kolumnen der Tabelle bezeichnet g das Gewicht der Probe in Gramm, t die Zeit in Minuten, gerechnet vom Augenblick der ersten Probeentnahme. As bezeichnet die Menge Arsenigsäurelösung in Kubikzentimeter, die zur Reduktion des in der Probe vorhandenen Broms verbraucht wurde. a und $a - x$ bezeichnen die Konzentrationen von Brom bei $t = 0$ und $t = t$, b und $b - x$ die entsprechenden Konzentrationen von Nitropropan. K ist definiert durch den Ausdruck $K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{b}{b-x}$, d. h. K ist die Geschwindigkeitskonstante einer in bezug auf Nitropropan monomolekularen Reaktion.

Tabelle 1. 0·05000 mol. Br_2, 0·05011 mol. $C_3H_7NO_2$, 1 norm. HBr, 59·93° ± 0·05° C, $\log N = 0{\cdot}69680 - 2$, $\log s = 0{\cdot}02532$.

	g	t	As	$a-x$	$b-x$	$K \cdot 10^7$
1	9·925	0	17·20	0·04570	0·04581	
2	11·384	1333	18·46	0·04276	0·04287	(498)
3	9·191	2776	13·91	0·03991	0·04002	(487)
4	11·015	5574	15·29	0·03660	0·03671	397
5	9·833	9950	12·32	0·03304	0·03315	325
6	9·681	14145	10·59	0·02884	0·02895	324
7	10·450	18584	10·26	0·02589	0·02600	305
8	11·623	22693	10·01	0·02271	0·02282	307
9	10·754	29900	7·53	0·01846	0·01857	302
10	11·373	35700	6·62	0·01535	0·01546	304
11	11·799	43000	5·11	0·01142	0·01153	321

Mittel $\overline{K \cdot 10^7} = 323$

Mit Hilfe der Tabellen wurde sodann der Zusammenhang zwischen Brom- bzw. Nitropropankonzentration und Zeit in Kurven veranschaulicht. Als Beispiel seien die Diagramme der Fig. 2 und 3 angeführt.

Aus den Kurven der Fig. 2, die Versuchsreihen mit derselben Anfangskonzentration von Nitropropan und wechselnden solchen von Brom entsprechen, ergibt sich, dass sie nahezu zusammenfallen, obwohl sich die genannten Bromkonzentrationen wie 5:2 verhalten.

Beim Vergleich der Kurven der Fig. 3, die sich auf Reaktionsreihen mit gleichen Anfangskonzentrationen von Brom beziehen,

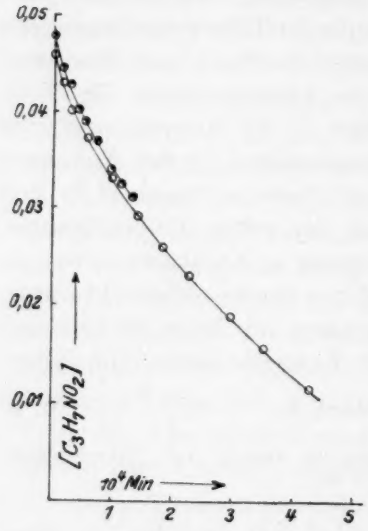

Fig. 2.

◔ 0·02 mol. Br_2 + 0·05 mol. $C_3H_7NO_2$
○ 0·05 mol. Br_2 + 0·05 mol. $C_3H_7NO_2$

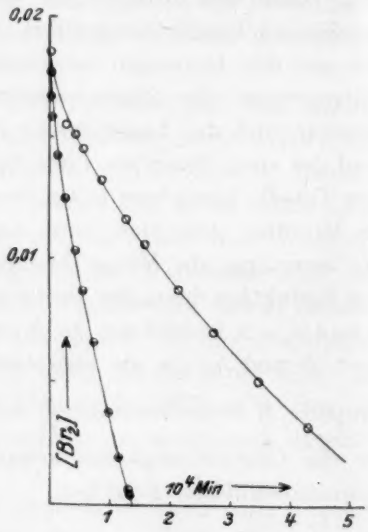

Fig. 3.

○ 0·02 mol. Br_2 + 0·02 mol. $C_3H_7NO_2$
⊖ 0·02 mol. Br_2 + 0·05 mol. $C_3H_7NO_2$

findet man hingegen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Nitropropankonzentration abhängt, und zwar am ehesten von deren erster Potenz.

Die Reaktionsordnung kann auch bestimmt werden nach NOYES'[1]) Formel

$$n = 1 + \frac{\log t' - \log t''}{\log a' - \log a''},$$

wo n die Ordnung der Reaktion bedeutet, a' und a'' die Anfangskonzentrationen zweier Versuchsreihen und t' und t'' die entsprechenden Zeiten der beiden Versuchsreihen, in denen der Reaktionsumsatz einen gewissen, in beiden Fällen gleichen Bruchteil m beträgt.

[1]) VAN 'T HOFF-COHEN, Studien zur chemischen Dynamik. S. 107.

Aus drei Serien mit äquivalenten Anfangskonzentrationen von Brom und Nitropropan wurde für $m = {}^3/_4$, ${}^1/_2$ und ${}^1/_3$ der Wert von n zu 1·02 berechnet. Die Reaktion muss also monomolekular sein, und da oben gezeigt wurde, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Bromkonzentration unabhängig ist, müssen wir schliessen, dass sie in bezug auf Nitropropan von der ersten Ordnung ist.

Unter diesen Umständen muss also K eine Konstante sein, eine Forderung, die auch in der Tat erfüllt ist. Der Wert von K variiert zwar innerhalb der einzelnen Versuchsreihen nicht unbedeutend, ist aber von Serie zu Serie einigermassen konstant. Wenn man dagegen versucht, den Reaktionsverlauf durch „Konstanten" anderer Ordnungen zu beschreiben, findet man bedeutend grössere Variationen, die einige Zehnerpotenzen betragen. Als Mittelwert berechnet sich $K = 0{\cdot}00003$ bei $59{\cdot}93° \pm 0{\cdot}05°$ C.

II. Nitromethan und seine Bromderivate.

Sowohl bei der Bromierung von Nitromethan als auch bei der seines Mono- bzw. Dibromderivats entsteht Tribromnitromethan. Der wahrscheinlichste Verlauf bei der Bromierung von Nitromethan ist der, dass drei konsekutive Reaktionen vorliegen: Zuerst wird Monobromnitromethan gebildet, das dann zu Dibromnitromethan bromiert wird, welches mit Brom weiter zu Tribromnitromethan reagiert. Andererseits liegt aber auch die Möglichkeit vor, dass die drei Bromatome in das Nitromethan gleichzeitig eintreten.

Die Berechnung der Ergebnisse in diesem Abschnitt, in dem die drei genannten Bromierungsreaktionen studiert werden, ist — wie aus dem folgenden hervorgeht — unabhängig davon, welcher der beiden obigen Annahmen über den Reaktionsverlauf bei der Bromierung von Nitromethan man sich anschliesst.

Für die Versuche wurde Nitromethan von Kahlbaum benutzt. Es wurde mit Quecksilberoxyd zum Sieden erhitzt und destilliert. Sdp. 99·9° bis 100·0° bei 748 mm *Hg*.

Das Monobromnitromethan wurde nach TSCHERNIAK[1]) dargestellt. Nach wiederholter fraktionierter Destillation wurde eine Hauptfraktion mit dem Sdp. 147·7° bis 148·0° bei 765 mm *Hg* erhalten.

Die Darstellung von Dibromnitromethan erfolgte nach SCHOLL[2]). Entsprechend seiner Vorschrift fällt man aus einer gekühlten alkoho-

[1]) J. TSCHERNIAK, Ann. Chem. 180, 123. 1876. [2]) R. SCHOLL, Berl. Ber. 29, 1824. 1896.

lischen Lösung von Monobromnitromethan das Natriumsalz mit Natriumäthylat. Dabei ist sorgfältig auf gute Kühlung zu achten, da sich sonst die Fällung wegen eintretender Zersetzung stark rot färbt, und eine einmal eingetretene Zersetzung mit immer grösserer Geschwindigkeit fortschreitet, ja sogar explosionsartigen Charakter annehmen kann. So explodierte in einem Falle eine noch alkoholfeuchte Fällung. Nach SCHOLLS Vorschrift soll die Fällung getrocknet und zwischen Filtrierpapier zerdrückt werden. Da es jedoch vorteilhaft wäre, das Salz in feinerer Verteilung zu erhalten, als es nach diesem Verfahren möglich ist, wurde in einem Falle versucht, das Salz in einer Reibschale zu pulverisieren, wobei eine heftige Explosion erfolgte. Bei einer anderen Gelegenheit explodierte das Salz spontan im Vakuumexsiccator.

Das bei den Versuchen angewandte Mono- und Dibromnitromethan wurde einer weiteren Reinigung durch Ausfrieren unterworfen. Beide Verbindungen mussten bis — 60° unterkühlt werden, um Kristallisation eintreten zu lassen; wenn einmal Impfkristalle vorhanden sind, gefrieren die beiden Nitrokörper bei etwa — 25°. Der Schmelzpunkt von Monobromnitromethan wurde bestimmt zu — 22·0° bis — 21·5°.

Bei der Bromierung von Nitromethan lässt sich die Reaktion in derselben Weise wie bei Nitropropan durch Titrieren verfolgen, doch ist hier der Umschlag weniger scharf. Bei Dibromnitromethan hingegen ist diese Methode unbrauchbar, da das bei Beendigung der Titration in Freiheit gesetzte Brom von Dibromnitromethan rascher verbraucht wird als vom Indicator.

Nach mehreren misslungenen Versuchen, die Arsenigsäure- und Bromatlösungen durch andere Titerlösungen zu ersetzen, fand ich schliesslich, dass eine elektrometrische Titration mit diesen Lösungen zufriedenstellende Resultate gab. Die für diesen Zweck benutzte Anordnung ergibt sich aus Fig. 4. *AB* ist ein Messdraht mit dem Schleifkontakt *C*, *D* ein Voltmeter, *E* ein Akkumulator (2 Volt), *F* das Becherglas, in dem die Titration ausgeführt wird, *G* ein Galvanometer, *H* eine $^1/_{10}$ norm. *KCl*-Kalomelelektrode, *I* eine Platinelektrode (ein etwa 3 mm langer Draht), *K* ein Schiebewiderstand, *L* ein mechanischer Rührer und *M* ein Stromschlüssel.

Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde durch Vorversuche geprüft. Unter anderem wurde eine bekannte Menge Arsenigsäurelösung in einem Becherglas allmählich mit Bromatlösung versetzt. Nach

jedem Bromatzusatz wurde der Schleifkontakt auf Stromlosigkeit des Galvanometerstromkreises eingestellt und das Voltmeter abgelesen. Die Spannung änderte sich nur unbedeutend, solange noch Arsenigsäurelösung im Überschuss vorhanden war; am Äquivalenzpunkt stieg jedoch die Spannung nach Zusatz eines überschüssigen Tropfens Bromatlösung um etwa $^1/_4$ Volt (0·02 norm. Lösungen).

Im Laufe der weiteren Versuche ergab sich, dass es bei Verwendung eines Galvanometers von passender Empfindlichkeit nicht notwendig ist, die Spannung abzulesen und eine Titrierkurve zu zeichnen. Als sehr geeignet erwies sich ein „Portable Lamp and Scale galvanometer" (Liste Nr. 2420c) von Leeds and Northrup Co., das nach einmaliger Einstellung des Schleifkontakts solange noch Arsenigsäureüberschuss vorhanden ist, mit nur sehr kleinen Ausschlägen auf Bromatzusätze

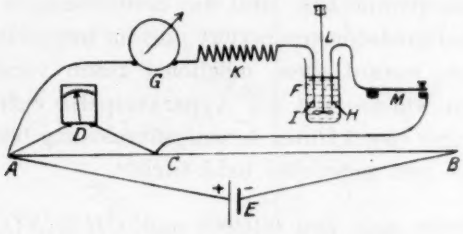

Fig. 4.

anspricht, beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes mit einem Tropfen aber einen grossen Ausschlag gibt. Um guten Umschlag zu erhalten, ist es notwendig, dass die Wasserstoffionenkonzentration in der zu Ende titrierten Probe nicht kleiner als 1 norm. ist. Der in dieser Weise gefundene Umschlagspunkt stimmt sehr gut mit dem durch Titrieren mit Methylorange als Indicator bestimmten überein und wird durch die Gegenwart von Nitromethan, Mono- und Dibromnitromethan nicht beeinflusst. In Lösungen mit Tribromnitromethan wird jedoch etwas zu wenig Bromat verbraucht. Der Unterschied betrug etwa 4%, wenn die Probe vor dem Titrieren 15 Stunden stehen gelassen wurde, konnte aber bedeutend erniedrigt werden, wenn man die Arsenigsäurelösung vor dem Mischen in Eis kühlte und die Analyse möglichst bald nach dem Mischen ausführte. So wurde bei Titration nach $^1/_2$ Stunde von einer mit Tribromnitromethan gesättigten Probe eine Korrektion von nur 0·05 cm^3 0·03 norm. $KBrO_3$ bei etwa 25 cm^3 Massflüssigkeit gefunden.

Die Zuverlässigkeit dieser elektrometrischen Titriermethode wurde auch von J. HEUBERGER[1]) bestätigt.

1. Dibromnitromethan.

Die kinetischen Versuche mit Dibromnitromethan wurden in einem RAMBERGschen Bromierungsapparat[2]) ausgeführt. Dieser war so gross gewählt, dass er mit Leichtigkeit 200 cm³ Reaktionsgemisch aufnehmen konnte; das Volumen der Pipette zur Probeentnahme betrug 9·99 cm³.

Die meisten Versuche wurden bei 10° ausgeführt. Zwecks Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion wurden einige Bromierungen bei 5° und 15° ausgeführt. Es wurde hier in einem Thermostaten für Temperaturen unter Raumtemperatur nach RAMBERG[3]) gearbeitet.

Die Dibromnitromethan- und die Bromlösungen wurden einzeln bereitet, im Thermostaten temperiert und im temperierten Reaktionsgefäss gemischt, worauf diese möglichst rasch verschlossen wurde.

Die Proben wurden mit der Apparatpipette entnommen, in mit bekannten Mengen eisgekühlter Arsenigsäurelösung beschickte Bechergläser pipettiert und möglichst bald titriert.

Tabelle 2. 0·02000 mol. Br_2, 0·02000 mol. $CHBr_2NO_2$, 1 norm. HBr, 9·97° ± 0·03° C, log $N = 0{\cdot}30188 - 2$, $v = 9{\cdot}99$ cm³.

	t	As	$\frac{a-x}{b-x}$	$K \cdot 10^5$	T	$K \cdot 10^5$ (korr.)
1	1·42	19·68	0·01974	921		
2	9·00	18·55	0·01861	800	6·58	(896)
3	17·42	17·61	0·01766	714	16·00	696
4	29·33	16·22	0·01627	704	27·91	693
5	55·50	16·53	0·01357	699	54·08	693
6	79·0	11·50	0·01153	697	77·58	693
7	124·1	8·53	0·00856	684	122·7	681
8	170·0	6·30	0·00632	678	168·6	676
9	286·0	3·06	0·00307	655	284·6	(654)
10	1282	0·05	0·00005			

Mittel $\overline{K \cdot 10^5} = 689$

In Tabelle 2 ist eine derartige Versuchsreihe wiedergegeben. Am Kopf der Tabelle ist angegeben die Anfangskonzentration des Reaktionsgemisches in bezug auf Brom und Dibromnitromethan, die

[1]) J. HEUBERGER, Diss. Upsala 1928. [2]) L. RAMBERG, Z. physikal. Chem. **34**, 563. 1900. [3]) L. RAMBERG, Svensk kemisk tidskrift **38**, 93. 1926.

Zusammensetzung des Lösungsmittels, die Temperatur, der Logarithmus des Titers (N) der Arsenigsäurelösung und das Volumen (v) der Proben.

In der Tabelle bezeichnet t die vom Mischungsaugenblick an gerechnete Zeit in Minuten, As und $a - x$ haben dieselbe Bedeutung wie oben bei den Nitropropanversuchen, b und $b - x$ bezeichnen die Konzentrationen von Dibromnitromethan bei $t = 0$ und $t = t$. K ist die aus diesen Werten berechnete Geschwindigkeitskonstante einer

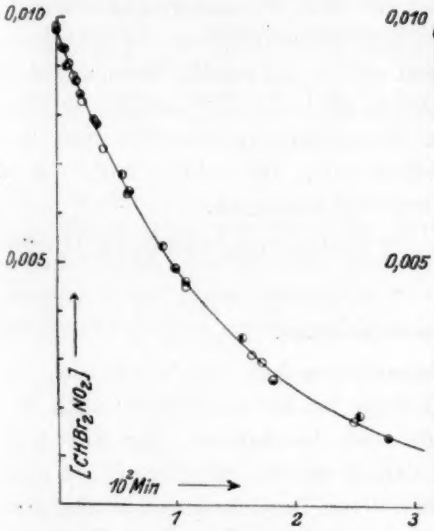

Fig. 5.

○ 0·01 mol. Br_2 + 0·01 mol. $CHBr_2NO_2$
◉ 0·02 mol. Br_2 + 0·01 mol. $CHBr_2NO_2$
◐ 0·04 mol. Br_2 + 0·01 mol. $CHBr_2NO_2$

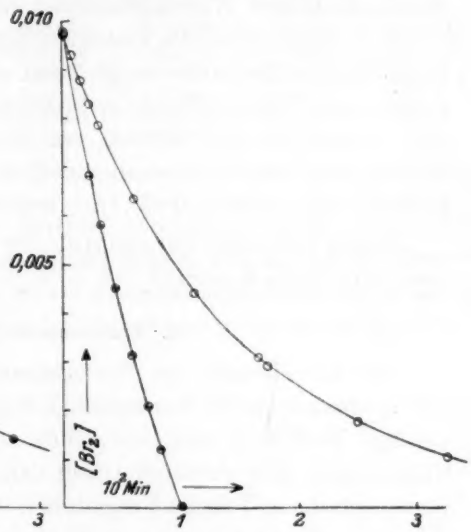

Fig. 6.

○ 0·01 mol. Br_2 + 0·01 mol. $CHBr_2NO_2$
⊖ 0·01 mol. Br_2 + 0·02 mol. $CHBr_2NO_2$

in bezug auf Dibromnitromethan monomolekularen Reaktion. T bezeichnet die Zeit von der ersten Probeentnahme und K (korr.) die mit Benutzung von diesen Zeitwerten berechneten monomolekularen Konstanten.

Beim Vergleich von Versuchsreihen mit gleichen Anfangskonzentrationen von Dibromnitromethan (Fig. 5) findet man, dass der Nitrokörper mit einer von der Bromkonzentration unabhängigen Geschwindigkeit verbraucht wird, während die Reaktionsgeschwindigkeit in Versuchsreihen mit gleichen Anfangskonzentrationen von Brom (Fig. 6) der Dibromnitromethankonzentration proportional ist.

Wenn man, wie oben bei Nitropropan, die Reaktionsordnung nach NOYES' Formel berechnet, erhält man $n = 1{\cdot}04$, woraus folgt, dass die Reaktion monomolekular ist, und zwar auf Grund der Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Bromkonzentration monomolekular in bezug auf Dibromnitromethan.

Als Mittelwert der monomolekularen Konstante aus sieben Versuchsreihen ergibt sich $K = 0{\cdot}00694$ bei $9{\cdot}97° \pm 0{\cdot}03°$ C.

Da die unten zu besprechenden Bromierungen von Monobromnitromethan und Nitromethan bei 35° bzw. 70° untersucht wurden, ist es — wenn man die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionen miteinander vergleichen will — notwendig, diese auf eine gemeinsame Temperatur zu reduzieren, als welche 35° gewählt wurde. Aus diesem Grunde wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Bromierung von Dibromnitromethan auch bei $4{\cdot}96° \pm 0{\cdot}03°$ ($K = 0{\cdot}00368$) und $14{\cdot}92° \pm 0{\cdot}03°$ ($K = 0{\cdot}01265$) bestimmt.

Durch Extrapolieren mit Hilfe der Formel von ARRHENIUS[1]) findet man den Wert $K = 0{\cdot}121$ bei 35°.

2. Monobromnitromethan.

Die Bromierung von Monobromnitromethan wurde wie die von Nitropropan in zugeschmolzenen Röhren bei 35° ausgeführt; auch das sonstige Verfahren war, wie schon oben beschrieben, nur mit dem Unterschied, dass elektrometrisch titriert wurde. Als Beispiel ist eine Versuchsreihe in Tabelle 3 angeführt, deren Bezeichnungen analog den obigen bei Nitropropan sind mit dem Unterschied, dass die Konzentration des Nitrokörpers hier mit b und $b - \frac{x}{2}$ bei $t = 0$ bzw. $t = t$ bezeichnet ist.

Schon beim ersten Blick sieht man, dass die Bromierung von Monobromnitromethan bedeutend langsamer erfolgt als die von Dibromnitromethan. Wenn man also zunächst die Annahme macht, dass die letztere Reaktion im Verhältnis zur ersteren praktisch momentan verläuft, d. h., dass in Monobromnitromethan gleichzeitig zwei Bromatome eintreten, kann die der elektrometrisch bestimmten Bromkonzentration entsprechende Monobromnitromethankonzentration aus dem Ausdruck $b - \frac{x}{2}$ berechnet werden.

[1]) SV. ARRHENIUS, Z. physikal. Chem. 4, 226. 1889.

Tabelle 3. 0·04000 mol. Br_2, 0·02000 mol. CH_2BrNO_2, 1 norm. HBr, 35·00° ± 0·03° C, $\log N = 0{\cdot}60308 - 2$, $\log s = 0{\cdot}02493$.

	g	t	As	$a-x$	$b-\frac{x}{2}$	$b-\frac{x}{2}$ (korr.)	$K\cdot 10^5$
1	10·265	0	18·16	0·03756	0·01878	0·01828	
2	10·364	60·0	15·93	0·03263	0·01632	0·01582	241
3	10·908	135·0	14·15	0·02754	0·01377	0·01327	237
4	10·466	200·0	11·70	0·02373	0·01187	0·01137	237
5	10·059	290·0	9·20	0·01942	0·00971	0·00921	236
6	9·914	367·0	7·62	0·01632	0·00816	0·00766	237
7	11·377	512·0	6·37	0·01189	0·00595	0·00545	236
8	11·119	1180	1·71	0·00327	0·00164	0·00114	235
9	9·890	1630	0·83	0·00178	0·00089	0·00039	236
10	10·992	2640	0·55	0·00106	0·00053	0·00003	243
11	12·280	2889	0·58	0·00100	0·00050	0·00000	

Mittel $K\cdot 10^5 = 237$

Wenn man wie oben die Kurven vergleicht, welche den Zusammenhang zwischen Zeit und Konzentration von Monobromnitromethan (Fig. 7) bzw. Brom (Fig. 8) veranschaulichen, findet man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Bromkonzentration unabhängig

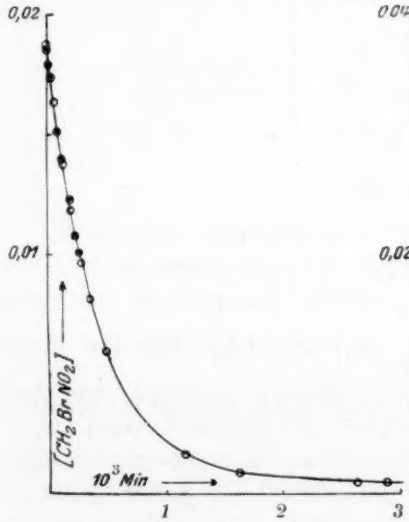

Fig. 7.

○ 0·02 mol. Br_2 + 0·02 mol. CH_2BrNO_2
○ 0·04 mol. Br_2 + 0·02 mol. CH_2BrNO_2

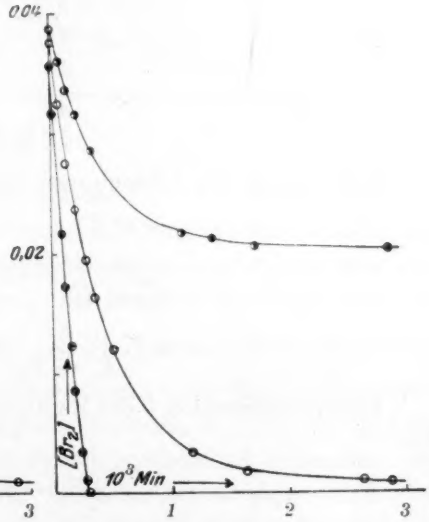

Fig. 8.

● 0·04 mol. Br_2 + 0·01 mol. CH_2BrNO_2
○ 0·04 mol. Br_2 + 0·02 mol. CH_2BrNO_2
⊖ 0·04 mol. Br_2 + 0·04 mol. CH_2BrNO_2

und der Monobromnitromethankonzentration direkt proportional ist. Die Berechnung der Reaktionsordnung nach der Formel von NOYES ergibt $n = 1{\cdot}06$.

Der Mittelwert der monomolekularen Konstanten ist 0·00235 bei 35·00° ± 0·03°. Der entsprechende, auf 35° extrapolierte Wert für die Dibromnitromethanreaktion ist 0·121, d. h. er ist ungefähr 50 mal grösser als der obige.

Mit Hilfe dieser Werte ist es möglich, den Fehler zu berechnen, den man begeht, wenn man bei der Berechnung der Monobromnitromethankonzentration wie oben die Menge Brom vernachlässigt, die jeweilig im Dibromnitromethan gebunden vorliegt. Diese Berechnung wird hier in Anlehnung an THIERSCH[1]) wiedergegeben.

Wir nehmen an, dass eine Verbindung A in eine andere B und diese ihrerseits in eine dritte C übergeht. Diese Reaktionen seien monomolekular mit den Geschwindigkeitskonstanten K_1 und K_2. Die Konzentration von A im Anfangsaugenblick $t = 0$ sei b. Die Konzentrationen von A, B und C im Augenblick $t = t$ bezeichnen wir mit x, y und z.

Zur Berechnung von x, y und z erhalten wir folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} x + y + z &= b \\ -\frac{dx}{dt} &= K_1 x \\ \frac{dz}{dt} &= K_2 y \end{aligned}\right\}$$

Die Lösung der Gleichungen ergibt:

$$x = b \cdot e^{-K_1 t}$$

$$y = \frac{b K_1}{K_1 - K_2}\left(e^{-K_2 t} - e^{-K_1 t}\right)$$

$$z = b + \frac{b}{K_1 - K_2}\left(K_2 e^{-K_1 t} - K_1 e^{-K_2 t}\right).$$

Die Konzentration y des Zwischenprodukts erreicht ihr Maximum bei

$$t' = \frac{1}{K_1 - K_2} \cdot e_{\log \frac{K_1}{K_2}}.$$

Wenn wir diese Formel auf unsere Bromierungen anwenden und dabei den Geschwindigkeitskoeffizienten der Monobromnitromethan-

[1]) FR. THIERSCH, Z. physikal. Chem. 111, 175. 1924.

reaktion angenähert $K_1 = 0{\cdot}002$ und den der Dibromnitromethanreaktion angenähert $K_2 = 0{\cdot}1$ setzen, finden wir $t' = 40$.

Diesem Wert entspricht ein $y_{max} = 0{\cdot}0185\, b$, woraus folgt, dass bei der hier erörterten Reaktionsfolge die Dibromnitromethankonzentration immer kleiner ist als 2% der Anfangskonzentration von Monobromnitromethan. Da ausserdem der Extremwert schon 40 Minuten nach Reaktionsbeginn erreicht wird, also zu einem Zeitpunkt, in dem die Monobromnitromethankonzentration noch nicht nennenswert abgenommen hat, kann man die bei der obigen Berechnung der Versuchsergebnisse gemachte Approximation als erlaubt betrachten.

Die Variationen der Funktionen x, y und z ergeben sich aus Fig. 9.

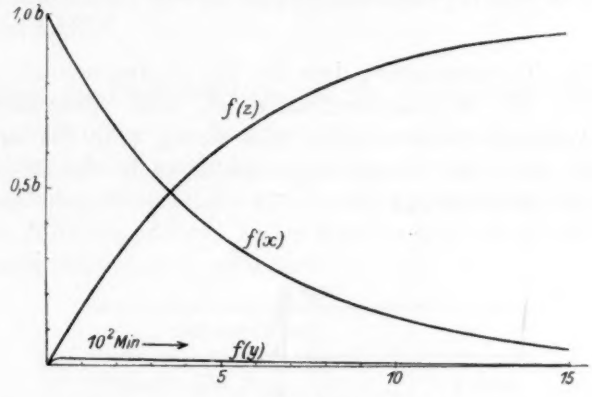

Fig. 9.

3. Nitromethan.

Die meisten Bromierungsversuche mit Nitromethan wurden bei $69{\cdot}85° \pm 0{\cdot}05°$ ausgeführt. Die Methode war dieselbe wie bei den Versuchen mit Monobromnitromethan. Als Beispiel wird eine Versuchsreihe in Tabelle 4 angeführt, wo $b - \frac{x}{3}$ die Nitromethankonzentration bezeichnet. Die übrigen Bezeichnungen sind analog denen in Tabelle 3.

Da diese Reaktion sehr langsam verläuft, so dass die primäre Bromierungsreaktion als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet werden kann, wurde die Berechnung der Nitromethankonzentration so ausgeführt, als ob drei Bromatome gleichzeitig in das Molekül eintreten würden.

Wie in den oben behandelten Fällen kann man auch hier aus den Versuchsreihen mit gleichen Anfangskonzentrationen von Nitro-

Tabelle 4. 0·04000 mol. Br_2, 0·02000 mol. CH_3NO_2, 1 norm. HBr, 69·85° ± 0·05° C, log $N = 0{\cdot}60308 - 2$, log $s = 0{\cdot}02431$.

	g	t	As	$a - x$	$b - \frac{x}{3}$	$K \cdot 10^6$
1	10·892	0	20·35	0·03961	0·01987	
2	11·718	61·50	21·19	0·03834	0·01945	347
3	11·100	180·0	18·79	0·03589	0·01863	358
4	11·530	420·0	16·89	0·03106	0·01702	368
5	10·648	1207·0	9·13	0·01817	0·01272	370
6	11·368	1514·0	7·60	0·01417	0·01139	368
7	11·277	1800·0	5·78	0·01138	0·01046	357
8	9·555	2640	1·35	0·00300	0·00767	361
9	11·759	2901	0·59	0·00106	0·00702	359
10	11·563	3060	0·14	0·00026	0·00675	

Mittel $\overline{K \cdot 10^6} = 361$

methan (Fig. 10) entnehmen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Bromkonzentration ist. Aus Versuchsreihen mit gleichen Anfangskonzentrationen von Brom (Fig. 11) ergibt sich andererseits, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitromethankonzentration proportional ist.

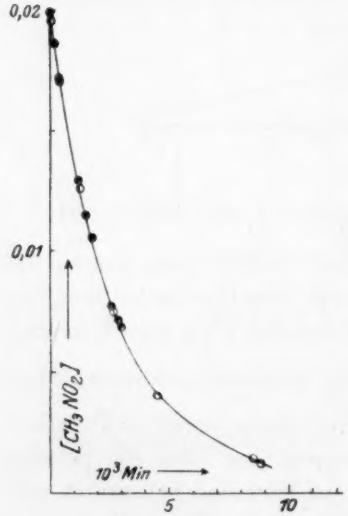

Fig. 10.

○ 0·04 mol. Br_2 + 0·02 mol. CH_3NO_2
○ 0·06 mol. Br_2 + 0·02 mol. CH_3NO_2

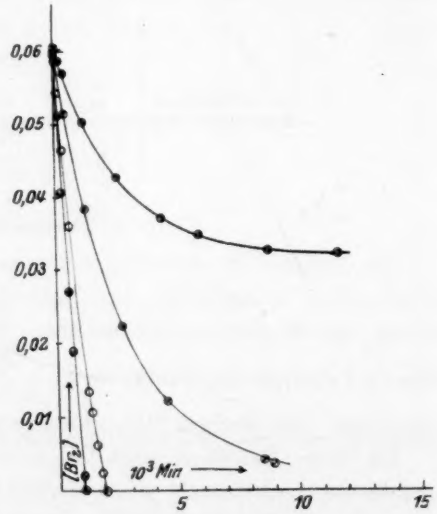

Fig. 11.

● 0·06 mol. Br_2 + 0·01 mol. CH_3NO_2
◉ 0·06 mol. Br_2 + 0·02 mol. CH_3NO_2
○ 0·06 mol. Br_2 + 0·04 mol. CH_3NO_2
◎ 0·06 mol. Br_2 + 0·06 mol. CH_3NO_2

Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die für eine in bezug auf Nitromethan monomolekulare Reaktion berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten nur unbeträchtlich variieren. Der Mittelwert von K aus den Mittelwerten der einzelnen Versuchsreihen beträgt 0·000363 bei 69·85° ± 0·05°.

Die Konstante wurde auch bei 59·93° ± 0·05° zu $K = 0{\cdot}000138$ und bei 49·91° ± 0·05° zu $K = 0{\cdot}0000492$ bestimmt.

Bei Extrapolation auf 35° findet man 0·00000927, das ist etwa $^1/_{200}$ des Wertes 0·00235 der Monobromnitromethanreaktion. Man ist also in diesem Falle in noch viel höherem Masse als bei der Monobromnitromethanreaktion berechtigt, bei der Berechnung der Nitromethankonzentration die im Zwischenprodukt gebundene Brommenge zu vernachlässigen.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitskonstante.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Nitromethanreaktion zu studieren, wurden Versuche bei 69·85° ± 0·05° mit wechselnden Wasserstoff- und Bromionenkonzentrationen und mit *HCl* statt *HBr* ausgeführt. Dabei wurden folgende Werte der monomolekularen Konstanten gefunden:

Lösungsmittel	K
0·5 norm. *HBr*	0·000424
1 „ *HBr*	0·000363
2 „ *HBr*	0·000265
1 „ *HBr* + 1 mol. *KBr* .	0·000296
1 „ *HCl*	0·000397

III. Chlorierung von Nitromethan.

Die Chlorierung von Nitromethan wurde im grossen und ganzen in derselben Weise wie die Bromierung ausgeführt. Um jedoch in den einzelnen Röhren einer Versuchsreihe gleiche Anfangskonzentrationen an Chlor einhalten zu können, war es notwendig, sich eines anderen Füllapparates zu bedienen.

Der Apparat (siehe Fig. 12) besteht aus zwei konzentrischen zylindrischen Gefässen. Das innere Gefäss passt möglichst genau in das äussere und lässt sich in demselben auf und ab verschieben. Das äussere Gefäss von etwa 250 cm³ Inhalt steht durch die dickwandige Kapillare A und den Dreiwegehahn B mit der Pipette C und der

Kapillare *D* in Verbindung. Nachdem man das Reaktionsgemisch in das äussere Gefäss gefüllt hat, wird das innere eingeführt und so tief herabgeschoben, dass das Reaktionsgemisch in den schmalen Zwischenraum zwischen den Gefässwänden gepresst wird. Die Öffnung zwischen den beiden Gefässen wird, wie im RAMBERGschen Bromierungsapparat, mit einer Gummiligatur verschlossen. Mit dieser Anordnung kann man durch Druck auf das innere Gefäss das Reaktionsgemisch in die Pipette drücken oder aus der Kapillare auslaufen lassen.

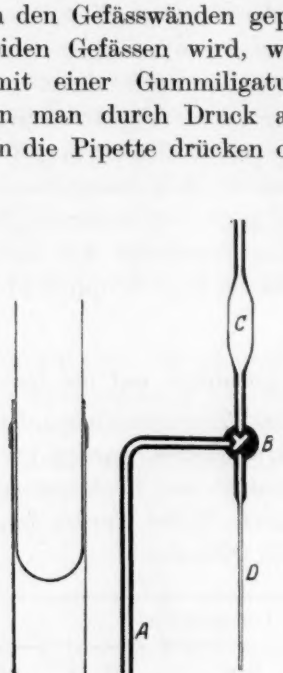

Fig. 12.

Das Chlor wurde bei roter Dunkelkammerbeleuchtung aus Salzsäure und Kaliumpermanganat hergestellt und in 1 norm. Salzsäure geleitet. Diese Lösung wurde mit 1 norm. Salzsäure bis zur erwünschten Chlorkonzentration verdünnt, mit einer Nitromethanlösung in 1 norm. Salzsäure gemischt und in den eben beschriebenen Apparat gefüllt, worauf die Reaktionsröhren möglichst rasch mit dem Gemisch beschickt und zugeschmolzen wurden. Nach Abschluss der Füllung aller für eine Versuchsreihe bestimmten Röhren wurden einige von diesen sofort titriert; der dabei gefundene Chlorgehalt wurde als Anfangskonzentration gewählt. Die übrigen Röhren wurden in den Thermostaten eingebracht.

Um zu untersuchen, ob der Chlortiter in den Röhren zufolge einer Reaktion mit dem Wasser sinkt, wurden einige Blindversuche bei Abwesenheit von Nitromethan ausgeführt. Ein Teil der Röhren wurde in Stanniol eingewickelt. Einige Röhren wurden unmittelbar nach Füllung titriert, die übrigen im Thermostaten bei 70° verwahrt. Dieser war mit einem Deckel derart bedeckt, dass nur sehr wenig Licht eindringen konnte. Nach 7 Tagen wurde der Inhalt der Röhren einzeln titriert. Der Chlortiter dieser Röhren war etwas kleiner, als bei den unmittelbar nach Füllung titrierten. Die Differenz betrug jedoch nur etwa 1%. Zwischen den mit Stanniol umwickelten und den übrigen Röhren konnte kein Unterschied festgestellt werden.

Die Reaktion verlief in derselben Weise wie mit Brom. Sie folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung in bezug auf Nitromethan; die monomolekulare Konstante bei 69·85° ± 0·05° ist 0·000394, d. h. identisch mit der bei der Bromierung von Nitromethan in 1 norm. Salzsäure (0·000397).

IV. Diskussion der Ergebnisse.

Aus allen hier behandelten Bromierungs- und Chlorierungsversuchen ergibt sich, dass die Reaktionen monomolekular in bezug auf den Nitrokörper sind. Der Bromierungsverlauf von Nitromethan dürfte am besten aufgefasst werden können als zusammengesetzt aus drei konsekutiven monomolekularen Reaktionen, deren erste sehr langsam erfolgt, die zweite etwa 200mal rascher und die dritte wieder 50mal rascher als die zweite. Bromierung und Chlorierung verlaufen im gleichen Medium mit derselben Geschwindigkeit. Bei diesen Reaktionen dürfte die Umlagerung des echten Nitrokörpers in die aci-Form geschwindigkeitsbestimmend sein. Die aci-Form wird dann momentan bromiert bzw. chloriert. Brom und Chlor sind also hier sozusagen Indicatoren der Umlagerung.

V. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode zur elektrometrischen Titration von Chlor und Brom bei Gegenwart aliphatischer Nitrokörper ausgearbeitet.

2. Die Bromierung und Chlorierung aliphatischer Nitrokörper in saurer wässeriger Lösung wurde reaktionskinetisch untersucht. Die Reaktionen sind monomolekular in bezug auf den betreffenden Nitrokörper. Für die monomolekularen Konstanten K (natürliche Logarithmen, Minuten) wurden folgende Werte gefunden:

			Lösungsmittel	Temperatur in Grad	K
Bromierung	von	sek. Nitropropan	1 norm. *HBr*	59·93 ± 0·05	0·00003
„	„	Dibromnitromethan . . .	1 „ „	4·96 ± 0·03	0·0037
„	„	„ . . .	1 „ „	9·97 ± 0·03	0·0069
„	„	„ . . .	1 „ „	14·92 ± 0·03	0·013
„	„	„ . . .	1 „ „	35·00	*0·12*
„	„	Monobromnitromethan .	1 „ „	35·00 ± 0·03	*0·0024*
„		Nitromethan	1 „ „	35·00	*0·000009*
„	„	„	1 „ „	49·91 ± 0·05	0·000049
„	„	„	1 „ „	59·93 ± 0·05	0·00014
„	„	„	1 „ „	69·85 ± 0·05	0·00036
„	„	„	1 „ *HCl*	69·85 ± 0·05	0·00040
Chlorierung	„	„	1 „ „	69·85 ± 0·05	0·00039

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bromierung von Nitromethan nimmt ab, wenn die Bromwasserstoffkonzentration von $^1/_2$ norm. auf 2 norm., und wenn die Bromionenkonzentration von 1 norm. auf 2 norm. wächst.

Die Untersuchung wird mit diesen und anderen aliphatischen Nitroverbindungen fortgesetzt.

Refraktionskonstante und Lösungsvolumen einiger organischer Verbindungen in wässeriger Lösung.

Von

Endre Berner.

(Eingegangen am 13. 2. 29.)

Übersicht.

Brechungsindices und Dichten wässeriger Lösungen einiger Alkohole, Ketone und Ester werden gemessen und die monomolekularen Refraktionskonstanten und Volumen der gelösten Stoffe für endliche und unendliche Verdünnung berechnet. Die Hydratation der Anhydride der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Glutarsäure wird im Dilatometer und im Interferometer verfolgt. Der Einfluss der verschiedenen Ringweite der Anhydride auf die Refraktionskonstante und Lösungsvolumen wird festgestellt.

Bei der Erforschung des molekularen Aufbaues der organischen Verbindungen bietet die Bestimmung der Refraktionskonstanten ein wertvolles Hilfsmittel dar. Diese optische Methode ist auch sehr einfach, so lange man nur mit flüssigen oder niedrig schmelzenden Stoffen zu tun hat; die für die Berechnung der Refraktionskonstanten nötigen experimentellen Bestimmungen der Brechungsindices und der Dichten lassen sich dann leicht mit genügender Genauigkeit ausführen.

Anders ist es in bezug auf die höher schmelzenden Verbindungen. Einzelne Forscher haben allerdings Brechungsindices bis zu Temperaturen von 140° (EYKMANN) bestimmt; eine allgemein brauchbare Methode zur Bestimmung der Brechungsindices von Verbindungen mit so hohem und noch höherem Schmelzpunkt gibt es aber nicht. Auch erleiden viele Verbindungen eine Spaltung oder eine molekulare Umwandlung, wenn sie erhitzt werden, so dass die optische Untersuchung der Schmelzen wertlos wird.

Es gibt jedoch einen anderen Weg zur Bestimmung des Refraktionsvermögens fester Verbindungen, nämlich die Untersuchung ihrer Lösungen. Schon früh hat man versucht, aus Messungen an Gemischen zweier Stoffe, entweder, wenn die Refraktionskonstanten der Komponenten bekannt waren, die Zusammensetzung der Mischung zu berechnen, oder bei bekannter prozentischer Zusammensetzung die Refraktionskonstante der einen Komponente zu ermitteln. Die Voraussetzung solcher Berechnungen ist die Annahme, dass das Refrak-

tionsvermögen der Komponenten sich beim Mischen einfach superponiere. Dies trifft natürlich nicht ganz zu. Bei vielen Substanzen treten im gelösten Zustand Phänomene, wie Solvatation und Association auf; auch beanspruchen die Moleküle ein verschiedenes Volumen, wenn sie zwischen fremden Molekülen verteilt sind, als im homogenen Zustand. Durch die vielen späteren Untersuchungen hat es sich auch herausgestellt, dass die Bestimmung des Refraktionsvermögens aus Messungen an Lösungen Werte geben, die stark von Natur des Lösungsmittels und Konzentration der Lösung abhängig sind. Nach F. EISENLOHR[1]) ist man allmählich und verhältnismässig spät zu dem Standpunkt gekommen, „dass optische Untersuchungen, an Lösungen angestellt, schlechtweg für spektrochemische Gesetzmässigkeiten nicht herangezogen werden dürfen". In einer im Jahre 1923 erschienenen Abhandlung hat nun aber F. KROLLPFEIFER[2]) zumal in der Naphthalin- und Anthracengruppe gezeigt, wie man unter Auswahl geeigneter Lösungsmittel wertvolle Resultate bei refraktometrischen Bestimmungen an Lösungen fester Körper erhalten kann.

In den letzten Jahren haben im hiesigen Institut C. N. RIIBER und seine Mitarbeiter[3]) während ihrer Untersuchungen über Mutarotation, auch refraktometrische Messungen an wässerigen Lösungen der Zuckerarten und der mehrwertigen Alkohole ausgeführt. Seine Resultate, besonders die für die letztgenannten Stoffe erhaltenen, zeigen, dass man mit ziemlich grosser Genauigkeit die Molekularrefraktionen gelöster Stoffe aus Messungen an ihren Lösungen berechnen kann, wie die folgende Tabelle 1 zeigt[4]).

Tabelle 1.

	$M_{G\infty}$ gef.	M_G ber.	$M_{L\infty}$ gef.	M_L ber.
Sorbit	65·34	65·86	38·80	39·06
Dulcit	65·37		38·83	
Mannit	65·43		38·87	
inakt. Erythrit	44·79	44·86	26·72	26·77
Glycerin	34·35	34·36	20·58	20·63
Äthylenglykol	24·03	23·86	14·49	14·49

[1]) F. EISENLOHR, Spektrochemie organischer Verbindungen. S. 188. Stuttgart 1912. [2]) F. KROLLPFEIFER, Ann. Chem. **430**, 161. 1923. [3]) C. N. RIIBER, Berl. Ber. **57**, 1599, 1797. **58**, 737, 964. **59**, 2266. **60**, 2402. [4]) Berl. Ber. **58**, 966. 1925.

Hier bedeutet M_{G_∞} die mittels der Formel von GLADSTONE und DALE, und M_{L_∞} die mittels der Formel von LORENZ-LORENTZ berechnete Molekularrefraktion bei unendlicher Verdünnung. Die Werte unter M_L sind berechnet aus den von W. A. ROTH und F. EISENLOHR[1]) angegebenen Atomrefraktionen, während die Werte unter M_G hier, im Gegensatz zu denjenigen im Original, aus den von N. SCHOORL[2]) angegebenen Atomgruppenrefraktionen berechnet sind.

Die Resultate von RIIBERS Untersuchungen haben mich veranlasst, die Molekularrefraktionen auch von anderen organischen Stoffen durch Messungen an ihren wässerigen Lösungen zu bestimmen. Ich beschreibe im Folgenden die Ergebnisse meiner Messungen an wässerigen Lösungen von Äthylalkohol, *n*- und sek.-Propylalkohol, *n*- und sek.-Butylalkohol, Aceton und Methyläthylketon, von Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Glutarsäure mit ihren zugehörigen Anhydriden und von den Methylestern der *d*-Weinsäure, der Traubensäure und der Mesoweinsäure.

Die Messungen der Brechungsindices und der Dichten wurden immer an mehreren Lösungen von verschiedenen Konzentrationen unternommen, wie im experimentellen Teil näher beschrieben, um auch die Molekularrefraktionen für unendliche Verdünnung berechnen zu können. Die Molekularrefraktionen sind sowohl nach der Formel von GLADSTONE und DALE $\left(\frac{n-1}{d}\cdot m\right)$, wie nach derjenigen von LORENZ-LORENTZ $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot m\right)$ berechnet.

Die Dichtebestimmungen bieten in sich ein geeignetes Material zur Berechnung der molekularen Lösungsvolumen der Verbindungen dar. Ich habe daher die Berechnung dieser Grössen in meiner Untersuchung mitgenommen. Die Lösungsvolumen sind auch meistens sowohl für endliche wie für unendliche Verdünnung berechnet. Alle Messungen der Brechungsindices und der Dichten sind bei 20° C ausgeführt.

Die Alkohole.

Für die untersuchten Alkohole wurden folgende Werte der Molekularrefraktionen erhalten:

---

[1]) W. A. ROTH und F. EISENLOHR, Refraktometrisches Hilfsbuch. S. 128. Leipzig 1911. [2]) N. SCHOORL, Organische Analyse. Bd. I, S. 16. Amsterdam 1920.

Tabelle 2.

	$M_{G\infty}$ gef.	M_G ber.	$M_{L\infty}$ gef.	M_L ber.	Homogene Stoffe M_G gef.	Homogene Stoffe M_L gef.
Äthylalkohol	21·04	20·96	12·84	12·96	21·09	12·96
n-Propylalkohol . . .	28·67	28·76	17·41	17·58	28·80	17·53
n-Butylalkohol	36·36	36·56	22·02	22·15	36·55	22·16
sek.-Propylalkohol . .	28·77	28·56	17·48	17·58	28·86	17·61
sek -Butylalkohol . . .	36·32	36·36	21·99	22·15	36·50	22·14

Hier bedeutet wie früher M_{G_∞} und M_{L_∞} die Molekularrefraktionen bei unendlicher Verdünnung nach GLADSTONE-DALE bzw. nach LORENZ-LORENTZ; M_G bedeutet berechnete Werte nach SCHOORL und M_L nach ROTH und EISENLOHR. Die Werte für die homogenen Stoffe sind auf Grund neuer Messungen an sorgfältig gereinigten Präparaten berechnet.

Aus den Dichtebestimmungen wurden folgende Werte für das Lösungsvolumen (V_{m_∞}) berechnet:

Tabelle 3.

	$V_{m\infty}$ gef. ml	Diff. für CH_2	V_m ber. nach TRAUBE ml	V_m ml	Diff. für CH_2
Äthylalkohol	55·07	15·38	53·1	58·33	16·42
n-Propylalkohol . . .	70·45	15·87	69·2	74·75	16·73
n-Butylalkohol	86·32		85·3	91·48	
sek.-Propylalkohol . .	71·73	14·60	69·2	76·51	15·34
sek.-Butylalkohol . . .	86·33		85·3	91·85	

In der dritten Kolonne findet man die Lösungsvolumen, die mittels TRAUBES[1]) Werte für die Atomvolumen berechnet sind. Zum Vergleich sind auch die Molekularvolumen V_m angegeben, die sich aus den Dichten der homogenen Stoffe bei 20° berechnen lassen. Anstatt Kubikzentimeter ist überall für einen Tausendstel eines Liters die korrekte Bezeichnung Milliliter ml benutzt worden.

Bei Betrachtung der Tabelle 2 geht die interessante Tatsache hervor, dass die Molekularrefraktionen der gelösten Alkohole bei unendlicher Verdünnung mit denjenigen der homogenen Alkohole sehr

[1]) TRAUBE, Ann. Chem. **290**, 119. 1896.

gut übereinstimmen. Sie stimmen auch, wie man sieht, mit den aus den Atomrefraktionen berechneten Werten gut überein. Die Differenzen zwischen den Refraktionskonstanten der homologen normalen Alkohole und zwischen den beiden sekundären Alkoholen geben folgende Refraktionswerte für CH_2: $M_{G_\infty} = 7{\cdot}63$, $7{\cdot}69$ und $7{\cdot}55$; im Mittel $7{\cdot}62$, und $M_{L_\infty} = 4{\cdot}57$, $4{\cdot}61$ und $4{\cdot}51$; im Mittel $4{\cdot}56$. Nach SCHOORL ist der Wert für CH_2 $7{\cdot}80$ und nach ROTH-EISENLOHR $4{\cdot}618$.

Aus der Tabelle 3 sieht man, dass die Lösungsvolumen bei unendlicher Verdünnung wenig gut mit den nach TRAUBE berechneten Volumen übereinstimmen. Dies kommt teils davon, dass letztere Werte für 15° gelten, während ich die Bestimmungen bei 20° ausgeführt habe. Die Hauptursache ist aber, dass die Volumen der Verbindungen von strukturellen Unterschieden der Moleküle stark abhängig sind. Das Lösungsvolumen ist also in weit geringerem Grade eine additive Eigenschaft als das Refraktionsvermögen. Dies tritt besonders deutlich hervor bei Betrachtung der isomeren Propylalkohole. Während der sekundäre Alkohol ein 1·3 ml grösseres Lösungsvolumen als der normale hat, sind die Molekularrefraktionen der beiden Alkohole fast dieselben, nämlich: $M_{G_\infty} = 28{\cdot}67$ und $28{\cdot}77$ und $M_{L_\infty} = 17{\cdot}41$ und $17{\cdot}48$ für n- bzw. sek.-Propylalkohol.

Werden die Lösungsvolumen der einwertigen Alkohole mit den von RUBER bestimmten Volumen der mehrwertigen Alkohole verglichen, lässt sich erkennen, dass die Entstehung einer primären Alkoholgruppe aus einer Methylgruppe von einer Verkleinerung des Volumens (von ungefähr 0·6 bis 0·8 ml) begleitet ist, während im Gegensatz der Übergang einer Methylengruppe in eine sekundäre Alkoholgruppe eine Vergrösserung des Volumens (von ungefähr 0·5 bis 0·6 ml) zur Folge hat:

$$\underset{55{\cdot}07}{CH_3.CH_2OH} \rightarrow \underset{54{\cdot}28}{CH_2OH.CH_2OH}$$

$$\underset{70{\cdot}45}{CH_3.CH_2.CH_2OH} \rightarrow \underset{70{\cdot}59}{CH_2OH.CHOH.CH_2OH} \leftarrow \underset{71{\cdot}73}{CH_3.CHOH.CH_3}$$

$$\underset{86{\cdot}32}{CH_3.CH_2.CH_2.CH_2OH} \rightarrow \underset{86{\cdot}49}{CH_2OH.CHOH.CHOH.CH_2OH} \leftarrow \underset{86{\cdot}33}{CH_3.CH_2.CHOH.CH_3}$$

Die Zahlen unter den Formeln geben die Lösungsvolumen in Milliliter an.

Aceton und Methyläthylketon.

Für die Ketone wurden folgende Refraktionskonstanten bestimmt:

Tabelle 4.

	$M_{G\infty}$ gef.	M_G ber.	$M_{L\infty}$ gef.	M_L ber.	Homogene Stoffe M_G gef.	Homogene Stoffe M_L gef.
Aceton	26·33	26·13	16·03	16·06	26·31	16·14
Methyläthylketon . . .	33·93	33·93	20·59	20·68	33·93	20·67

Auch hier stimmen die für die gelösten Stoffe bei unendlicher Verdünnung gefundenen Werte mit denjenigen der homogenen Stoffe gut überein; am besten nach GLADSTONES Formel. Die CH_2-Werte sind für $M_{G\infty}$ und $M_{L\infty}$: 7·60 und 4·56, während für die Alkohole im Mittel 7·62 und 4·56 gefunden wurde.

Die Lösungsvolumen der Ketone sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5.

	$V_{m\infty}$ gef. ml	Diff. für CH_2	V_m ber. nach TRAUBE ml
Aceton	66·49	16·04	66·2
Methyläthylketon . . .	82·53		82·3

Subtrahiert man die Werte der Molekularrefraktionen und der Lösungsvolumen der Ketone von denjenigen der zugehörigen sekundären Alkohole, so geht hervor, dass der Übergang einer Carbonylgruppe in eine sekundäre Alkoholgruppe in den beiden Beispielen von einer gleich grossen Veränderung des Refraktionsvermögens begleitet ist, während die Volumänderungen sehr verschieden sind. Die Werte sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

	$M_{G\infty}$	$M_{L\infty}$	$V_{m\infty}$ ml
sek.-Propylalkohol .	28·77	17·48	71·73
Aceton	26·33	16·03	66·49
Diff.:	2·44	1·45	5·24
sek.-Butylalkohol .	36·32	21·99	86·33
Methyläthylketon .	33·93	20·59	82·53
Diff.:	2·39	1·40	3·80

Es bestätigt sich auch hier, dass die Molekularrefraktion eine additive Grösse ist.

Die Methylester der Weinsäuren.

Gelegentlich einer thermochemischen Untersuchung stereoisomerer Verbindungen hatte ich einige besonders reine Präparate der Methylester der *d*-Weinsäure, der Traubensäure und der Mesoweinsäure dargestellt. Da diese Ester in Wasser löslich sind, habe ich die Brechungsindices und die Dichten ihrer Lösungen bestimmt. Aus diesen Bestimmungen wurden die in der Tabelle 7 zusammengestellten Refraktionswerte und Lösungsvolumen berechnet.

Tabelle 7.

	$M_{G\infty}$ gef.	M_G ber.	$M_{L\infty}$ gef.	M_L ber.	$V_{m\infty}$ gef. ml	V_m ber. nach TRAUBE ml
d-Weinsäuredimethylester . .	60·81	59·68	36·44	36·27	125·38	121·1
Traubensäuredimethylester . .	60·87	59·68	36·47	36·27	125·34	121·1
Mesoweinsäuredimethylester .	60·76	59·68	36·42	36·27	125·69	121·1

Diese drei Ester sind feste Verbindungen. Für den einen von ihnen, den *d*-Weinsäureester, lässt sich allerdings die Konstante im flüssigen Zustand bestimmen, da er leicht unterkühlt werden kann. Ich fand so für den flüssigen Ester den Brechungsindex $n_D^{20°} = 1{\cdot}45587$. Die Dichte bei 20° ist von PICTET[1]) zu 1·3284 bestimmt worden. Die mittels dieser Grössen berechneten Molekularrefraktionen $M_G = 61{\cdot}11$ und $M_L = 34{\cdot}43$ stimmen mit denjenigen für den gelösten Ester berechneten gut überein.

Aus der Tabelle 7 geht hervor, dass die verschiedene Konfiguration des Weinsäure- und des Mesoweinsäureesters keinen Unterschied in dem Refraktionsvermögen bedingt. Dagegen hat der Mesoweinsäureester ein etwas grösseres Volumen, als der *d*-Weinsäure- und der Traubensäureester.

Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Glutarsäure und ihre Anhydride.

Bei der Festlegung der Konfigurationen der Zuckerarten ist die Frage nach der Weite des Sauerstoffringes von grösster Bedeutung. Ob β-, γ- oder andere Anhydride vorliegen, entscheiden jetzt Untersuchungen mittels chemischer Methoden. Es wäre selbstverständlich von grossem Interesse, wenn man eine Entscheidung in dieser Frage auch nach physikalischen Methoden treffen konnte. Ich habe daher

[1]) PICTET, J. 1882, 856.

einige Messungen ausgeführt um festzustellen, ob die verschiedene Ringweite in den Säureanhydriden, auf der einen Seite von Bernsteinsäure und Methylbernsteinsäure und auf der anderen Seite von Glutarsäure, einen verschiedenen Einfluss auf das Refraktionsvermögen und das Lösungsvolumen ausübt.

Da diese Anhydride in Wasser gelöst allmählich in die zugehörigen Säuren übergehen, wurde die zeitliche Änderung des Volumens und des Brechungsindex der frisch bereiteten Lösungen im Dilatometer und im Interferometer verfolgt, wie näher im experimentellen Teil beschrieben, und aus diesen Observationen Refraktionskonstante und Lösungsvolumen berechnet. Die Resultate sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

	M_G gef.	M_G ber.	M_L gef.	M_L ber.	V_m gef. ml
Bernsteinsäure	39·95	39·62	23·95	23·74	82·09
Bernsteinsäureanhydrid	33·81	34·03	20·28	20·14	69·78
Methylbernsteinsäure	47·78	47·27	28·68	28·36	99·58
Methylbernsteinsäureanhydrid .	41·51	41·68	24·92	24·76	87·46
Glutarsäure	47·74	47·27	28·62	28·36	98·38
Glutarsäureanhydrid	41·87	41·68	25·08	24·76	85·20

Die Molekularrefraktionen und Lösungsvolumen sind hier nur für endliche Konzentrationen (meistens 2 bis 4 g/dl) berechnet. Es gelang nämlich nicht, die Konstante der Säureanhydride für unendliche Verdünnung zu bestimmen.

Aus der Tabelle 8 ersieht man, dass das Glutarsäureanhydrid grössere Refraktionskonstanten, als das isomere Methylbernsteinsäureanhydrid hat. Um auch das Bernsteinsäureanhydrid vergleichen zu können, braucht man nur die Differenzen zwischen den Refraktionskonstanten von Säure und Anhydrid zu betrachten. Dasselbe gilt natürlich für die Lösungsvolumen. In Tabelle 9 sind diese Differenzen zusammengestellt.

Der Sauerstoffring in dem Glutarsäureanhydrid bedingt also eine, nach der n-Formel gleich 0·34 und nach der n^2-Formel gleich 0·18, grössere Refraktionskonstante und ein ungefähr 1 ml kleineres Lösungsvolumen als der Ring in den Bernsteinsäureanhydriden. Offenbar hängt dies mit einer grösseren Spannung der Ringvalenzen in dem

Tabelle 9.

	Bernsteinsäure ÷ Anhydrid	Methyl-bernsteinsäure ÷ Anhydrid	Glutarsäure ÷ Anhydrid
ΔM_G	6·14	6·27	5·87
ΔM_L	3·67	3·76	3·54
ΔV_m	12·31 ml	12·12 ml	13·18 ml

Glutarsäureanhydrid, als in den Bernsteinsäureanhydriden zusammen, denn aus den Werten der Verbrennungswärmen dieser Verbindungen lässt sich berechnen, dass bei dem Übergang des Glutarsäureanhydrids in die freie Säure 13·6 kcal pro Mol frei werden, während bei dem Übergang des Bernsteinsäure- und des Methylbernsteinsäureanhydrids in die entsprechenden Säuren 12·2 bzw. 12·4 kcal pro Mol frei werden.

Durch die vorliegende Untersuchung ist gezeigt worden, dass Messungen an wässerigen Lösungen organischer Verbindungen molekulare Refraktionskonstanten der gelösten Stoffe geben, die mit den aus den Messungen an den homogenen Stoffen berechneten Konstanten sehr gut übereinstimmen. Es gibt also hier einen Weg zur Erweiterung des Anwendungsgebiets optischer Untersuchungen von organischen Verbindungen, indem das Refraktionsvermögen auch von festen, wasserlöslichen Stoffen bestimmt werden kann.

Die Bestimmung der Refraktionskonstante durch Messungen an verdünnten Lösungen erfordert selbstverständlich eine erhöhte Genauigkeit der Messungen. Die Hauptaufgabe meiner Untersuchung habe ich in der Ausarbeitung von geeigneten Methoden zur Erreichung der erforderlichen Genauigkeit der Messungen gesehen. In dem nachfolgenden experimentellen Teil ist meine Arbeitsweise näher beschrieben worden.

Experimenteller Teil.

Bestimmung des spez. Gewichts.

Die Bestimmung des spez. Gewichts wurde mittels eines SPRENGELschen Pyknometers von ungefähr 30 ml ausgeführt. Das Pyknometer hatte die von C. N. RIIBER[1]) vorgeschlagene Form, bei welchem das fein ausgezogene Kapillarrohr ein wenig nach oben gebogen ist. In der Weise wird verhindert, dass bei etwaiger Neigung des Pyknometers die Flüssigkeitsoberfläche an der Kapillarspitze unter dem

[1]) C. N. RIIBER, Z. Elektrochem. **29**, 334. 1923.

Niveau der Flüssigkeit im anderen Kapillarrohr liegt, wodurch die Flüssigkeit aus dem Kapillarrohr fliesst und sich an der Spitze ausbreiten und dort verdampfen würde. Das Pyknometer hatte noch eine Verbesserung: Wenn das Kapillarrohr genügend fein ausgezogen ist, haftet die Flüssigkeitsoberfläche immer fest an dem Rande des Rohres. Setzt man nun das eingeschliffene Hütchen auf das Kapillarrohr, so entsteht innen im Hütchen ein Überdruck, wodurch der Meniscus oft von seiner ursprünglichen Lage losgerissen wird und unten im weiteren Teil des Rohres sinkt. Zur Erreichung einer gleichmässigen Verdampfung der Flüssigkeit, was besonders bei der Bestimmung der spez. Gewichte der reinen Alkohole von Bedeutung ist, ist es aber notwendig, dass der Meniscus immer dieselbe Lage einnimmt. Dies wurde dadurch erreicht, dass das Hütchen mit einer äusserst feinen Öffnung versehen wurde. Es konnte dann beim Aufsetzen des Hütchens kein Überdruck entstehen und die Verdampfung war immer klein und gleichmässig.

Bei der Bestimmung des spez. Gewichts wurde genau so verfahren, wie von Rüber (loc. cit.) beschrieben. Nach seinen Angaben soll man dadurch beim Mittelnehmen aus drei Parallelbestimmungen eine Genauigkeit von 1 Einheit in der sechsten Dezimalstelle erreichen. Ich habe immer zwei Parallelbestimmungen gemacht und gefunden, dass die Abweichungen zwischen den beiden Bestimmungen selten grösser als 3 in der sechsten Dezimalstelle waren. Ich rechne daher mit einem mittleren Fehler bei meinen Bestimmungen von 2 in der sechsten Dezimalstelle. Alle Wägungen wurden auf Luftleere reduziert und alle spez. Gewichte bei 20° C bestimmt.

Bestimmung des Brechungsindex.

Die Bestimmung der Brechungsindices der homogenen Stoffe geschah mittels eines Pulfrichschen Refraktometers („Neukonstruktion" von Carl Zeiss). Auch die ersten Messungen an den wässerigen Lösungen wurden mit demselben Instrument, jedoch unter Benutzung eines Differentialprismas, ausgeführt. Um eine gute Temperaturausgleichung zwischen Wasser und Lösung zu erzielen, wurde der Flüssigkeitsbehälter am Prisma mit einem dickwandigen Metallmantel umgeben. Die Ablesungen wurden immer an der Kreisteilung und nicht an der Trommelteilung gemacht. Die letztere ist ja nicht genau mit dem Winkel selbst proportional, sondern nur mit der Tangente des Winkels. Durch mehrmalige und abwechselnde Ablesungen für

Wasser und Lösung konnte der Brechungsindex mit einer Genauigkeit von 1 bis 2 Einheiten in der fünften Dezimalstelle bestimmt werden.

Als mir später ein Spektrometer zur Verfügung stand, wurden die Messungen an den Lösungen mit Hilfe eines HALLWACHSschen Prismas ausgeführt, wodurch ich mindestens eine 10- bis 20fache Genauigkeit erreichte. Das Spektrometer war ein Präzisionsinstrument von Adam Hilger, London. Es war mit einer in $^1/_{12}{}^\circ$ geteilten Hauptkreisteilung auf Platina versehen. Mittels zwei mit Trommelteilung versehener Mikroskopen liess sich der Winkel mit einer Genauigkeit von 1 Bogensekunde ablesen. Das HALLWACHSsche Prisma, von Carl Zeiss geliefert, stellt ein sehr schönes Stück Arbeit dar, denn die Vorder- und Hinterglasplatte wichen nur um 45 sec vom Parallelismus ab und die drei Hauptglasplatten waren alle fast genau planparallel. Das Prisma war auf dem Spektrometertisch in der Weise montiert, dass es leicht abgenommen und wieder in genau derselben Stellung angebracht werden konnte.

Die grösste Genauigkeit bei Brechungsbestimmungen mittels des HALLWACHSschen Prismas erreicht man bei Anwendung des sogenannten Umdrehungsverfahrens[1]). Anstatt den Winkel α zwischen der Grenze der Totalreflektion und der Normalen an der vorderen Glasplatte zu messen, misst man bei diesem Verfahren den Winkel zwischen den beiden Grenzen der Totalreflektion, die entsteht, wenn das Licht erst in die eine und dann in die entgegengesetzte Richtung durch das Prisma geschickt wird. Bezeichnet φ diesen Winkel, so ist $180^\circ - \varphi$ gleich $2\,\alpha$.

Um das Arbeiten nach dem Umdrehungsverfahren zu erleichtern, musste das ganze Spektrometer um seine Achse drehbar sein. Es wurde daher auf eine runde 15 mm dicke Stahlplatte gestellt, die gegen eine gleich grosse auf dem Arbeitstisch ruhende Platte gedreht werden konnte, indem eine grosse Anzahl Stahlkugeln in einer in der unteren Platte gedrehten Spur angebracht waren, während die obere Platte an der entsprechenden Stelle plan gedreht war. Ein in der Mitte angebrachter Zapfen regelte die Bewegung. In dieser Weise konnte das ziemlich schwere Instrument leicht und ohne jede Erschütterung gedreht werden.

Die Fehler, die wegen der kleinen Abweichung der Form des Prismas von der ideellen entstehen, werden eliminiert, wenn auch das sogenannte Umfüllverfahren benutzt wird. Für jede Lösung wurde

[1]) W. HALLWACHS, Ann. Phys. N. F. **68**, 1. 1899.

daher erstens mit Wasser in Kammer I und Lösung in Kammer II nach dem Umdrehungsverfahren der Winkel $2\,\alpha'$, und dann mit Lösung in Kammer I und Wasser in Kammer II der Winkel $2\,\alpha''$ gemessen. Beim Mittelnehmen und Halbieren erhält man dann den wahrscheinlichsten Wert für α.

Von grosser Bedeutung für die Genauigkeit der Messungen ist es, dass die Temperatur in den beiden Kammern möglichst dieselbe ist. Zur Erzielung einer raschen und vollständigen Temperaturausgleichung wurde das Prisma mit einem dickwandigen blanken Metallmantel umgeben, und es war in jeder Kammer ein Rührer angebracht. Als Rührer dienten kleine Nickelblechstücken, die an den Thermometerkugeln (durch Federwirkung) befestigt waren. In dem Mantel waren Öffnungen für die Thermometer und für den Lichtdurchgang angebracht. Die Öffnungen für den Lichtdurchgang konnten mittels einer Blende mehr oder weniger geschlossen werden. Der Glasdeckel, der mittels Vaselin dicht an den oberen Prismenkanten schloss, war auch mit zwei Öffnungen für die Thermometer versehen. Um die Thermometer vollständig dicht durch den Deckel führen zu können, ohne ihre Drehbarkeit (wegen der Benutzung als Rührer) zu verhindern, wurden sie in Metallscheibchen, deren untere Flächen plan geschliffen waren, befestigt. Zwischen den Metallscheibchen und dem Glasdeckel wurde mit Vaselin gedichtet. Die beiden in $^1/_5{}^\circ$ geteilten Anschütz-Thermometer wurden sorgfältig miteinander und mit einem Normalthermometer verglichen und dann mit den nötigen Korrektionen versehen.

Die Brechungsindices wurden immer für 20° C bestimmt. Da es nicht möglich war, die Temperatur längere Zeit auf genau 20° zu halten, wurde sie auf etwas niedriger als 20° eingestellt und während des Versuchs (durch Erhöhen der Raumtemperatur) langsam bis etwas über 20° erhöht. Durch Interpolation zwischen zwei Observationsreihen liess sich dann der Wert für 20° bestimmen.

Als Lichtquelle diente anfangs ein Bunsenbrenner, der mit festem Natriumchlorid gespeist wurde. In bezug auf dauernde, gleichmässige Lichtintensität liess diese Lampe etwas zu wünschen übrig. Ich verwendete daher später mit Vorteil eine Beckmannsche Natriumlampe. Bei dieser wird das Natriumsalz als Staub in das Gas-Luftgemisch eingeführt, indem der Brenner über einen kleinen Elektrolyseur angebracht ist. Durch Zuführung von Sauerstoff in der äusseren Zone der Flamme kann die Lichtstärke erheblich gesteigert werden. Wegen

näherer Einzelheiten verweise ich auf BECKMANNS eigene Beschreibung[1]). Die Lampe war, um Temperaturstörungen fernzuhalten, in dem Nebenzimmer angebracht. Das Licht, das durch ein kleines Fenster passierte, wurde durch eine 9%ige Lösung von Kaliumbichromat filtriert.

Die Beziehung zwischen dem Winkel α und den Brechungsindices des Wassers ν und der Lösung n wird mittels folgender Gleichung ausgedrückt:

$$n - \nu = \frac{\sin^2\alpha}{n+\nu}. \qquad (1)$$

Für den Brechungsindex des Wassers wurde der Wert $n_D^{20^\circ} = 1{\cdot}33300$[2]) benutzt.

Die Genauigkeit, mit der n bestimmt werden kann, hängt ausser vom Temperaturunterschied der beiden Flüssigkeiten, von dem Einstellungsfehler und dem Ablesefehler ab. Der Einfluss des Einstellungsfehlers auf das Resultat ist auf seiner Seite von der Grösse des Brechungsunterschieds zwischen Lösung und Lösungsmittel, also von der Grösse von α abhängig. Diese Abhängigkeit lässt sich einfach berechnen, wenn die Gleichung (1) erst differenziert wird:

$$d(n-\nu) = -\frac{2}{n+\nu} \cdot \sin\alpha \cdot \cos\alpha \cdot d\alpha. \qquad (2)$$

Werden in Gleichung (2) verschiedene Werte von α eingesetzt ($n+\nu$ kann hier als konstant gleich 2·7 gerechnet werden), findet man z. B. für $d\alpha = 1$ sec folgende Werte von $d(n-\nu)$:

$d\alpha$ in Sek.	α in Grad	$d(n-\nu)$
1	10	0·00000059
1	7	0·00000043
1	4	0·00000025

Die Schärfe der Grenze der Totalreflexion wächst mit zunehmenden Werten von α; folglich wird der Einstellungsfehler bei kleineren Werten von α grösser als bei grösseren. Aus der Tabelle sieht man, dass umgekehrt ein gewisser Einstellungsfehler bei kleineren α eine bedeutend kleinere Wirkung auf das Resultat ausübt als bei grösseren. Aus diesem Grunde bekommt der Einstellungsfehler ungefähr denselben Einfluss auf das Resultat bei verschiedenen Werten von α. Ich habe immer

[1]) Berl. Ber. **45**, 2523. 1912. [2]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. S. 956.

Mittelwerte aus fünf Observationen von jeder Spektrometerstellung benutzt. Die Einstellungsfehler, die an den Mittelwerten haften, überschreiten dann sicher nicht 4 sec bei $\alpha = 4°$ und 2 sec bei $\alpha = 10°$. Da aus zwei Spektrometerstellungen der doppelte Wert von α erhalten wird, fällt auf α nur der Fehler einer Einstellung. Der Ablesefehler war bei dem verwendeten guten Instrument sehr klein und von untergeordneter Bedeutung. Abgesehen vom Temperatureinfluss gestattet also das benutzte Instrument den Brechungsindex mit einer Genauigkeit von ungefähr 1 Einheit in der sechsten Dezimalstelle zu bestimmen.

Der Fehler, der wegen Temperaturunterschied zwischen Lösung und Lösungsmittel entstehen kann, lässt sich aus den Temperaturkoeffizienten der Brechungsindices berechnen. Bei einer 5%igen Lösung eines Stoffes mit einem mittleren Temperaturkoeffizienten bewirkt z. B. schon ein Unterschied in der Temperatur von 0·01° einen Fehler von ungefähr 1 Einheit in der sechsten Dezimalstelle. Es ist daher sehr wichtig, dass das Prisma gegen ungleichmässige äussere Temperatureinflüsse geschützt ist. Wie früher beschrieben, habe ich das Prisma, das selbst auf einer dicken Metallplatte montiert war, mit einem Metallmantel umgeben. Die Ausgleichung etwaiger beim Füllen des Prismas entstandener Temperaturdifferenzen der beiden Flüssigkeiten erfolgte dann sehr rasch und so vollständig, dass gewöhnlich kein Unterschied mittels der benutzten Thermometer festgestellt werden konnte.

Bezüglich der in Wirklichkeit erreichten Genauigkeit der Brechungsbestimmungen verweise ich auf meine Messungen an Mannoselösungen[1]), aus denen hervorgeht, dass die Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Werten nur $\pm$ 2 Einheiten in der siebenten Dezimalstelle betragen.

Bereitung der Lösungen.

Von den reinen Substanzen wurden Lösungen, meistens von 4%iger bis 5%iger Stärke, durch genaue Einwägung bereitet. Bei den flüchtigen Alkoholen wurde erst das destillierte, im Vakuum ausgekochte Wasser in einem Messkolben eingewogen und dann die nötige Menge Alkohol zugesetzt. Wiegt man nämlich zuerst den Alkohol in dem Kolben ein, besteht die Gefahr, dass etwas davon, während der

[1]) Berl. Ber. **60**, 2407. 1927.

Einfüllung des Wassers, verdampfen kann. Nach Bestimmung des spez. Gewichts wurde z. B. 50 ml von der Lösung gewogen, das gleiche Volumen Wasser zugesetzt und wieder gewogen. Die so entstandene Lösung wurde noch einmal in derselben Weise verdünnt. Alle Wägungen wurden für den luftleeren Raum umgerechnet. Nach Bestimmung der spez. Gewichte auch von den verdünnten Lösungen, liess sich das Verhältnis zwischen Konzentration und Dichte der Lösungen berechnen. Gewöhnlich wurde dieses Verhältnis mittels einer Gleichung von der folgenden Form ausgedrückt:

$$c = A \cdot z + B \cdot z^2 + C \cdot z^3.$$

Hier bedeutet c die Konzentration (Gramm pro Deziliter) und z die Differenz zwischen dem spez. Gewicht der Lösung und demjenigen des Wassers. In einigen Fällen konnte eine Gleichung vom zweiten Grad mit hinreichender Genauigkeit benutzt werden. Für das spez. Gewicht des Wassers wurde der Wert $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{\cdot}998232$ benutzt.

Messungsergebnisse.

Äthylalkohol.

Als Material diente ein von C. N. Riiber[1]) dargestellter wasserfreier Alkohol, der unter Stickstoffatmosphäre in einem zugeschmolzenen Kolben aufbewahrt war. Eine Bestimmung des spez. Gewichts zeigte, dass diese innerhalb des Versuchsfehlers unverändert war.

In der Tabelle 10 sind die Resultate zweier Verdünnungsversuche zusammengestellt (p bedeutet Gewichtsprozente):

Tabelle 10.

Lösung	p	c gef.	c ber. nach 3	$d_{4^\circ}^{20^\circ}$	z
I_1	5·0465	4·9926	4·9927	0·989320	— 0·008912
I_2	2·5129	2·4968	2·4964	0·993595	— 0·004637
I_3	1·2543	1·2491	1·2493	0·995863	— 0·002369
II_1	4·9946	4·9417	4·9423	0·989403	— 0·008829
II_2	2·4860	2·4702	2·4712	0·993640	— 0·004592
II_3	1·2405	1·2354	1·2353	0·995889	— 0·002343

Das Verhältnis zwischen c und z lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$c = -516{\cdot}23 \cdot z + 4598{\cdot}9 \cdot z^2 - 37873 \cdot z^3. \qquad (3)$$

[1]) C. N. Riiber, Z. Elektrochem. **29**, 334. 1923.

Die mittels Gleichung (3) berechneten Werte von c befinden sich in der vierten Kolonne. Die grösste Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist 0·001, was einem Fehler in dem spezifischen Gewicht von 2 Einheiten in der sechsten Dezimalstelle entspricht.

Das molekulare Lösungsvolumen nach TRAUBE (loc. cit.) ist:

$$V_m = \frac{m+l}{d} - \frac{l}{\delta}.$$

Hier bedeutet m das Molekulargewicht, l die Anzahl Liter, in denen 1 Mol gelöst ist, d und δ die Dichte der Lösung bzw. des Lösungsmittels. Rechnet man der Einfachheit halber mit Konzentrationen, geht der Ausdruck über in:

$$V_m = \frac{m}{c}\left(100 - \frac{100\,d - c}{\delta}\right). \tag{4}$$

Bei unendlicher Verdünnung können in der Gleichung (3) die Glieder von höherem Orden vernachlässigt werden. Das Verhältnis zwischen c und z geht dann über in:

$$c = -516{\cdot}23\,z. \tag{5}$$

Durch Einführung dieses Ausdruckes in Gleichung (4) lässt sich auch das Lösungsvolumen für unendliche Verdünnung berechnen. Folgende Werte wurden erhalten:

Für $c = \sim 5$ . . . $V_m = 54{\cdot}367$ ml
„ unendl. Verd. $V_{m_\infty} = 55{\cdot}066$ „ Ber. n. TRAUBE 53·1 ml

Die Bestimmungen der Brechungsindices zweier Lösungen von Äthylalkohol mittels des HALLWACHSschen Prismas gaben folgende Resultate:

$d_4^{20°}$	c	$n_D^{20°}$ (gef.)	$n_D^{20°}$ (ber. nach 6)
0·989303	4·9969	1·3361856	1·3361856
0·993586	2·5015	1·3345304	1·3345304

Das Verhältnis zwischen Brechungsvermögen und Konzentration wird ausgedrückt durch:

$$n_D^{20°} - v = 0{\cdot}00058605 \cdot c + 0{\cdot}00001030 \cdot c^2. \tag{6}$$

Bei unendlicher Verdünnung gilt:

$$n_D^{20°} - v = 0{\cdot}00058605 \cdot c. \tag{7}$$

Mittels der erhaltenen Ausdrücke für die Verhältnisse zwischen c und z und zwischen $n - v$ und c lassen sich die Molekularrefraktionen

sowohl für endliche wie für unendliche Verdünnung berechnen. Die Refraktionskonstante eines gelösten Stoffes ist nach GLADSTONE und DALE:

$$M_G = m\left[\frac{n-1}{d}\cdot\frac{100}{p} - \frac{\nu-1}{\delta}\cdot\frac{100-p}{p}\right].$$

Hier bedeuten n und d Brechungsindex und Dichte der Lösung, ν und δ dieselben Grössen des Lösungsmittels, p Gewichtsprozente der gelösten Substanz und m Molekulargewicht.

Der entsprechende Ausdruck nach LORENZ-LORENTZ ist:

$$M_L = m\left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{100}{d\cdot p} - \frac{\nu^2-1}{\nu^2+2}\cdot\frac{100-p}{p}\right].$$

Es wurde folgende Refraktionskonstanten berechnet:

Für $c = \sim 5$	$M_G = 21{\cdot}108$	$M_L = 12{\cdot}827$
„ unendl. Verd. .	$M_{G_\infty} = 21{\cdot}035$	$M_{L_\infty} = 12{\cdot}837$

Reiner Alkohol hat die Konstanten: $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{\cdot}789334$[1]) und $n_D^{20^\circ} = 1{\cdot}3615$[2]). Die Refraktionskonstante des homogenen Alkohols ist folglich:

$$M_G = 21{\cdot}089 \quad \text{und} \quad M_L = 12{\cdot}923.$$

Der aus den Atomgruppenrefraktionen von SCHOORL berechnete Wert für M_G ist 20·96, während aus ROTH und EISENLOHRS Atomrefraktionen für M_L der Wert 12·960 berechnet wird.

n-Propylalkohol.

n-Propylalkohol von Merck wurde 6 Stunden lang mit Marmorkalk gekocht und abdestilliert. Die mittlere Fraktion (rund 80% von der ursprünglichen Menge) wurde dann mit Calciumhydrid unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff 3 Stunden erhitzt und mittels eines Birektifikators fraktioniert. Der Birektifikator war ganz aus Glas hergestellt und die verschiedenen Teile durch Schliffe verbunden. Auch die Fraktionierung geschah in Wasserstoffatmosphäre. Die mittlere Fraktion (80%) wurde für sich aufgefangen und das spez. Gewicht und der Brechungsindex bestimmt. Die Behandlung mit Calciumhydrid und Fraktionierung wurde wiederholt, bis sich das spez. Gewicht und der Brechungsindex nicht mehr änderte. Für den so gereinigten Propylalkohol fand ich:

$$d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{\cdot}80355 \quad \text{und} \quad n_D^{20^\circ} = 1{\cdot}38533.$$

---

[1]) C. N. RIIBER, Z. Elektrochem. **29**, 338. 1923. [2]) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. I, S. 297.

Die Resultate zweier Verdünnungsversuche sind in der Tabelle 11 zusammengestellt:

Tabelle 11.

Lösung	p	c gef.	c ber. nach 8	$d_{4^\circ}^{20^\circ}$	z
I_1	4·1482	4·1135	4·1134	0·991649	— 0·006583
I_2	2·0675	2·0568	2·0575	0·994817	— 0·003415
I_3	1·0353	1·0317	1·0310	0·996494	— 0·001738
II_1	4·1426	4·1079	4·1080	0·991657	— 0·006575
II_2	2·0666	2·0558	2·0550	0·994821	— 0·003411
II_3	1·0351	1·0314	1·0322	0·996492	— 0·001740

Für das Verhältnis zwischen c und z gilt:

$$c = -585{\cdot}38 \cdot z + 3953{\cdot}6 \cdot z^2 - 310454 \cdot z^3. \quad (8)$$

Das molekulare Lösungsvolumen ist:

Für $c = \sim 4$ . . . $V_m = 69{\cdot}801$ ml

„ unendl. Verd.. $V_{m_\infty} = 70{\cdot}449$ „ Ber. n. TRAUBE 69·2 ml

Brechungsindices zweier Lösungen mittels des HALLWACHSschen Prismas:

$d_{4^\circ}^{20^\circ}$	c	$n_D^{20^\circ}$ (gef.)	$n_D^{20^\circ}$ (ber. nach 9)
0·991671	4·0985	1·3367018	1·3367018
0·994826	2·0520	1·3348163	1·3348163

Verhältnis zwischen Brechungsvermögen und Konzentration:

$$n_D^{20^\circ} - \nu = 0{\cdot}00086699 \cdot c + 0{\cdot}00000883 \cdot c^2. \quad (9)$$

Die Refraktionskonstanten sind:

Für $c = \sim 4$ . . . . $M_G = 28{\cdot}676$ $M_L = 17{\cdot}396$

„ unendl. Verd. . $M_{G_\infty} = 28{\cdot}668$ $M_{L_\infty} = 17{\cdot}408$

„ homog. Stoff . . $M_G = 28{\cdot}797$ $M_L = 17{\cdot}530$

Berechnet . . . . . $M_G = 28{\cdot}76$ $M_L = 17{\cdot}578$

Sek.-Propylalkohol.

Der sek.-Propylalkohol wurde in derselben Weise gereinigt wie für den *n*-Propylalkohol beschrieben. Er lässt sich aber bedeutend schwieriger entwässern als jener. Erst nach viermaliger Behandlung mit Calciumhydrid und Fraktionierung blieben Dichte und Brechungs-

index unverändert bei einer erneuten Behandlung. Der reine Alkohol hatte folgende Konstanten:

$$d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{\cdot}78505 \quad \text{und} \quad n_D^{20^\circ} = 1{\cdot}37723.$$

In der Tabelle 12 sind die Resultate von zwei Verdünnungsversuchen zusammengestellt:

Tabelle 12.

Lösung	p	c gef.	c ber. nach 10	$d_{4^\circ}^{20^\circ}$	z
I_1	4·0402	4·0043	4·0038	0·991111	— 0·007121
I_2	2·0121	2·0011	2·0016	0·994531	— 0·003701
I_3	1·0039	1·0002	1·0001	0·996347	— 0·001885
II_1	4·0451	4·0091	4·0099	0·991101	— 0·007131
II_2	2·0153	2·0043	2·0044	0·994526	— 0·003706
II_3	1·0058	1·0021	1·0022	0·996343	— 0·001889

Das Verhältnis zwischen c und z ist:

$$c = -520{\cdot}67 \cdot z + 5020{\cdot}9 \cdot z^2 - 114495 \cdot z^3. \qquad (10)$$

Das molekulare Lösungsvolumen ist:

Für $c = \sim 4$ . . . $V_m = 70{\cdot}872$ ml

„ unendl. Verd.. $V_{m_\infty} = 71{\cdot}727$ „ Ber. n. TRAUBE 69·2 ml

Brechungsindices, bestimmt mittels des HALLWACHSschen Prismas:

$d_{4^\circ}^{20^\circ}$	c	$n_D^{20^\circ}$ (gef.)	$n_D^{20^\circ}$ (ber. nach 11)
0·991109	4·0049	1·3364463	1·3364463
0·994529	2·0027	1·3346753	1·3346755

Verhältnis zwischen Brechungsvermögen und Konzentration:

$$n_D^{20^\circ} - \nu = 0{\cdot}00081268 \cdot c + 0{\cdot}00001195 \cdot c^2. \qquad (11)$$

Die Refraktionskonstanten des sek.-Propylalkohols sind:

Für $c = \sim 4$	$M_G = 28{\cdot}769$	$M_L = 17{\cdot}473$
„ unendl. Verd.. .	$M_{G_\infty} = 28{\cdot}766$	$M_{L_\infty} = 17{\cdot}483$
„ homog. Stoff . .	$M_G = 28{\cdot}861$	$M_L = 17{\cdot}607$
Berechnet	$M_G = 28{\cdot}56$	$M_L = 17{\cdot}578$

n-Butylalkohol.

Gereinigt in derselben Weise wie für die anderen Alkohole beschrieben. Der reine Alkohol hatte die Konstanten:

$$d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{\cdot}80978 \quad \text{und} \quad n_D^{20^\circ} = 1{\cdot}39949.$$

Zwei Verdünnungsversuche gaben folgende Resultate:

Tabelle 13.

Lösung	p	c gef.	c ber. nach 12	$d_{4°}^{20°}$	z
I_1	4·1662	4·1327	4·1331	0·991957	— 0·006275
I_2	2·0773	2·0669	2·0680	0·994982	— 0·003250
I_3	1·0369	1·0334	1·0342	0·996577	— 0·001655
II_1	4·1564	4·1230	4·1224	0·991972	— 0·006260
II_2	2·0720	2·0616	2·0612	0·994993	— 0·003239
II_3	1·0342	1·0306	1·0303	0·996583	— 0·001649

Verhältnis zwischen c und z:

$$c = -612{\cdot}69 \cdot z + 7256{\cdot}5 \cdot z^2 - 9787 \cdot z^3. \qquad (12)$$

Das molekulare Lösungsvolumen ist:

Für $c = \sim 4$ . . . . $V_m = 85{\cdot}459$ ml

„ unendl. Verd.. $V_{m_\infty} = 86{\cdot}323$ „ Ber. n. TRAUBE 85·3 ml

Brechungsindices, bestimmt mittels des HALLWACHSschen Prismas:

$d_{4°}^{20°}$	c	$n_D^{20°}$ (gef.)	$n_D^{20°}$ (ber. nach 13)
0·991947	4·1398	1·3374206	1·3374206
0·994980	2·0691	1·3351680	1·3351680

Verhältnis zwischen Brechungsvermögen und Konzentration:

$$n_D^{20°} - v = 0{\cdot}00102782 \cdot c + 0{\cdot}000009663 \cdot c^2. \qquad (13)$$

Die Refraktionskonstanten des n-Butylalkohols sind:

Für $c = \sim 4$	$M_G = 36{\cdot}375$	$M_L = 22{\cdot}010$
„ unendl. Verd.. .	$M_{G_\infty} = 36{\cdot}360$	$M_{L_\infty} = 22{\cdot}019$
„ homog. Stoff . .	$M_G = 36{\cdot}546$	$M_L = 22{\cdot}155$
Berechnet	$M_G = 36{\cdot}56$	$M_L = 22{\cdot}148$

Sek.-Butylalkohol.

Die Darstellung des reinen Alkohols geschah in derselben Weise wie früher beschrieben. Der reine Alkohol hatte die Konstanten:

$$d_{4°}^{20°} = 0{\cdot}80652 \quad \text{und} \quad n_D^{20°} = 1{\cdot}39738.$$

Die Resultate zweier Verdünnungsversuche sind in Tabelle 14 zusammengestellt:

Tabelle 14.

Lösung	p	c gef.	c ber. nach 14	$d_4^{20°}$	z
I_1	4·1459	4·1129	4·1131	0·992055	— 0·006177
I_2	2·0656	2·0553	2·0559	0·995009	— 0·003223
I_3	1·0310	1·0274	1·0279	0·996587	— 0·001645
II_1	4·1351	4·1023	4·1021	0·992070	— 0·006162
II_2	2·0615	2·0512	2·0506	0·995017	— 0·003215
II_3	1·0293	1·0257	1·0253	0·996591	— 0·001641

Verhältnis zwischen c und z:

$$c = -612{\cdot}63 \cdot z + 6987{\cdot}7 \cdot z^2 - 262831 \cdot z^3. \qquad (14)$$

Molekulares Lösungsvolumen:

Für $c = \sim 4$ . . . $V_m = 85{\cdot}357$ ml

„ unendl. Verd.. $V_{m_\infty} = 86{\cdot}325$ „ Ber. n. TRAUBE 85·3 ml

Brechungsindices, bestimmt mittels des HALLWACHSschen Prismas:

$d_4^{20°}$	c	$n_D^{20°}$ (gef.)	$n_D^{20°}$ (ber. nach 15)
0·992095	4·0839	1·3373566	1·3373565
0·995009	2·0553	1·3351465	1·3351465

Verhältnis zwischen Brechungsvermögen und Konzentration:

$$n_D^{20°} - r = 0{\cdot}00102168 \cdot c + 0{\cdot}000011035 \cdot c^2. \qquad (15)$$

Die Refraktionskonstanten des sek.-Butylalkohols sind:

Für $c = \sim 4$	$M_G = 36{\cdot}329$	$M_L = 21{\cdot}984$
„ unendl. Verd.. .	$M_{G_\infty} = 36{\cdot}315$	$M_{L_\infty} = 21{\cdot}994$
„ homog. Stoff . .	$M_G = 36{\cdot}501$	$M_L = 22{\cdot}138$
Berechnet	$M_G = 36{\cdot}36$	$M_L = 22{\cdot}148$

Aceton.

Die Untersuchungen an Acetonlösungen sind von Diplomingenieur TH. HEIMDAL ausgeführt. Der verwendete Aceton war ein aus der Bisulfitverbindung dargestelltes Präparat von Merck. Er wurde sorgfältig mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und mehrmals mittels eines Birektifikators fraktioniert.

Zwei Verdünnungsversuche gaben die folgenden Resultate:

Tabelle 15.

Lösung	p	c gef.	c ber. nach 16	$d_{4^\circ}^{20^\circ}$	z
I_1	4·9882	4·9454	4·9358	0·991426	— 0·006806
I_2	2·9964	2·9787	2·9768	0·994079	— 0·004153
I_3	1·4908	1·4851	1·4786	0·996144	— 0·002088
II_1	5·0125	4·9692	4·9789	0·991368	— 0·006864
II_2	3·0074	2·9895	2·9915	0·994059	— 0·004173
II_3	1·5052	1·4993	1·5051	0·996107	— 0·002125

Verhältnis zwischen c und z:

$$c = -697{\cdot}47 \cdot z + 5553{\cdot}4 \cdot z^2 - 217154 \cdot z^3. \qquad (16)$$

Molekulares Lösungsvolumen:

Für $c = \sim 5$ . . . $V_m = 65{\cdot}700$ ml

„ unendl. Verd.. $V_{m_\infty} = 66{\cdot}488$ „ Ber. n. TRAUBE 66·2 ml

Die Brechungsindices der sechs Lösungen wurden mittels des PULFRICHschen Refraktometers bestimmt. Die Mittelwerte dieser Observationen sind in der Tabelle 16 zusammengestellt:

Tabelle 16.

c	$n_D^{20^\circ}$ (gef.)	$n_D^{20^\circ}$ (ber.)
4·957	1·33660	1·33658
2·984	1·33513	1·33515
1·492	1·33409	1·33408

Das Verhältnis zwischen Brechungsvermögen und Konzentration lässt sich innerhalb der Versuchsfehler mit genügender Genauigkeit mittels der linearen Gleichung $n_D^{20^\circ} - v = 0{\cdot}00722 \cdot c$ ausdrücken. Die berechneten Werte befinden sich in der dritten Kolonne.

Für den homogenen Stoff findet man in der Literatur[1]) folgende Konstanten: $d_{4^\circ}^{19{\cdot}8^\circ} = 0{\cdot}7920$ und $n_D^{20^\circ} = 1{\cdot}3590$.

Die Refraktionskonstanten von Aceton sind:

Für $c = \sim 5$	$M_G = 26{\cdot}227$	$M_L = 15{\cdot}959$
„ unendl. Verd.. .	$M_{G_\infty} = 26{\cdot}328$	$M_{L_\infty} = 16{\cdot}025$
„ homog. Stoff . .	$M_G = 26{\cdot}312$	$M_L = 16{\cdot}135$
Berechnet	$M_G = 26{\cdot}13$	$M_L = 16{\cdot}064$

[1]) BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. I, S. 637.

Methyläthylketon.

Das Keton, ein Präparat von Merck, bezeichnet „rein", wurde in derselben Weise gereinigt wie Aceton. Auch die Versuche mit Methyläthylketon sind von TH. HEIMDAL ausgeführt.

Tabelle 17 enthält die Resultate zweier Verdünnungsversuche:

Tabelle 17.

Lösung	p	c gef.	c ber. nach 17	$d_{4°}^{20°}$	z
I_1	4·9772	4·9357	4·9293	0·991672	— 0·006560
I_2	2·4930	2·4802	2·4797	0·994852	— 0·003380
I_3	1·2531	1·2487	1·2420	0·996503	— 0·001729
II_1	5·0361	4·9938	4·9896	0·991608	— 0·006624
II_2	2·5274	2·5143	2·5148	0·994806	— 0·003426
II_3	1·2619	1·2574	1·2649	0·996472	— 0·001760

Verhältnis zwischen c und z:

$$c = -698{\cdot}49 \cdot z + 12623{\cdot}2 \cdot z^2 - 657179 \cdot z^3. \qquad (17)$$

Das molekulare Lösungsvolumen ist:

Für $c = \sim 5$ . . . $V_m = 81{\cdot}777$ ml

„ unendl. Verd.. $V_{m_\infty} = 82{\cdot}527$ „ Ber. n. TRAUBE 82·3 ml

Die Brechungsindices wurden mittels des PULFRICHschen Refraktometers bestimmt. Die Resultate befinden sich in der Tabelle 18.

Tabelle 18.

c	$n_D^{20°}$ (gef.)	$n_D^{20°}$ (ber.)
4·965	1·33744	1·33744
2·497	1·33524	1·33523
1·253	1·33412	1·33412

Für das Verhältnis zwischen Brechungsvermögen und Konzentration gilt auch hier eine lineare Gleichung:

$$n_D^{20°} - \nu = 0{\cdot}0008945 \cdot c.$$

Der reine Methyläthylketon hat die Konstanten:

$$d_{4°}^{15·9°} = 0{\cdot}80870 \quad \text{und} \quad n_D^{15·9°} = 1{\cdot}38071^1).$$

[1]) F. EISENLOHR, Z. physikal. Chem. **75**, 588. 1911.

Die Refraktionskonstanten sind:

Für $c = \sim 5$	$M_G = 33{\cdot}677$	$M_L = 20{\cdot}431$
„ unendl. Verd. . .	$M_{G_\infty} = 33{\cdot}928$	$M_{L_\infty} = 20{\cdot}585$
„ homog. Stoff . .	$M_G = 33{\cdot}925$	$M_L = 20{\cdot}674$
Berechnet	$M_G = 33{\cdot}93$	$M_L = 20{\cdot}682$

Mesoweinsäuredimethylester.

Diese und die folgenden Weinsäureester waren für eine thermochemische Untersuchung[1]) dargestellt und besonders sorgfältig gereinigt. Der Mesoester hatte den Schmelzpunkt 114°. Es wurden zwei Verdünnungsversuche ausgeführt, deren Resultate in Tabelle 19 zusammengestellt sind:

Tabelle 19.

Lösung	p	c gef.	c ber. nach 18	$d_4^{20°}$	z
I_1	9·1819	9·4206	9·4189	1·025997	0·027765
I_2	5·5344	5·6163	5·6169	1·014804	0·016572
I_3	3·3251	3·3521	3·3514	1·008125	0·009893
II_1	9·1835	9·4224	9·4223	1·026007	0·027775
II_2	5·5414	5·6236	5·6234	1·014823	0·016591
II_3	3·3292	3·3563	3·3565	1·008140	0·009908

Das Verhältnis zwischen Konzentration und Dichte lässt sich durch folgende Gleichung vom zweiten Grad ausdrücken:

$$c = 338{\cdot}501 \cdot z + 26{\cdot}45 \cdot z^2. \qquad (18)$$

Molekulares Lösungsvolumen:

Für $c = \sim 9{\cdot}5$ . . $V_m = 125{\cdot}814$ ml

„ unendl. Verd.. $V_{m_\infty} = 125{\cdot}694$ „ Ber. n. Traube 121·1 ml

Die Mittelwerte der Brechungsbestimmungen mittels des Pulfrichschen Refraktometers sind in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20.

c	$n_D^{20°}$ (gef.)	$n_D^{20°}$ (ber.)
9·421	1·34298	1·34300
5·620	1·33899	1·33897
3·354	1·33656	1·33656

[1]) Endre Berner, A Contribution to the Thermochemistry of Organic Compounds. Archiv for Math. og Naturvidenskab 39, Nr. 6. 1926.

Das Verhältnis zwischen n und c wird ausgedrückt durch die lineare Gleichung:

$$n_D^{20°} - v = 0{\cdot}0010615 \cdot c.$$

Die Refraktionskonstanten sind:

Für $c = \sim 9{\cdot}5$ . . .	$M_G = 60{\cdot}801$	$M_L = 36{\cdot}443$
„ unendl. Verd.. .	$M_{G_\infty} = 60{\cdot}759$	$M_{L_\infty} = 36{\cdot}417$
Berechnet	$M_G = 59{\cdot}86$	$M_L = 36{\cdot}265$

Traubensäuredimethylester.

Der reine Ester schmolz bei 90°. Es wurde ein Verdünnungsversuch ausgeführt:

Tabelle 21.

p	c gef.	c ber. nach 19	$d_4^{20°}$	$\varkappa$
9·1827	9·4230	9·4243	1·026169	0·027937
5·5292	5·6115	5·6135	1·014894	0·016662
3·3222	3·3494	3·3489	1·008180	0·009948

Verhältnis zwischen Konzentration und Dichte:

$$c = 336{\cdot}258 \cdot z + 38{\cdot}795 \cdot z^2. \qquad (19)$$

Molekulares Lösungsvolumen:

Für $c = \sim 9{\cdot}5$ . . $V_m = 125{\cdot}505$ ml

„ unendl. Verd.. $V_{m_\infty} = 125{\cdot}342$ „ Ber. n. TRAUBE 121·1 ml

Brechungsindices, bestimmt mittels des PULFRICHschen Refraktometers:

Tabelle 22.

c	$n_D^{20°}$ (gef.)	$n_D^{20°}$ (ber.)
9·423	1·34310	1·34312
5·612	1·33905	1·33903
3·349	1·33658	1·33560

Das Verhältnis zwischen n und c ist:

$$n_D^{20°} - v = 0{\cdot}001074 \cdot c.$$

Die Refraktionskonstanten sind:

Für $c = \sim 9{\cdot}5$ . . .	$M_G = 60{\cdot}925$	$M_L = 36{\cdot}506$
„ unendl. Verd.. .	$M_{G_\infty} = 60{\cdot}870$	$M_{L_\infty} = 36{\cdot}472$
Berechnet	$M_G = 59{\cdot}86$	$M_L = 36{\cdot}265$

d-Weinsäuredimethylester.

Der reine Ester hatte den Schmelzpunkt 61·5°. Die Resultate eines Verdünnungsversuchs sind in Tabelle 23 zusammengestellt:

Tabelle 23.

p	c gef.	c ber. nach 20	$d_{4°}^{20°}$	z
9·1776	9·4176	9·4159	1·026149	0·027917
5·5390	5·6217	5·6223	1·014917	0·016685
3·3275	3·3548	3·3540	1·008191	0·009959

Verhältnis zwischen Konzentration und Dichte:

$$c = 336{\cdot}506 \cdot z + 27{\cdot}726 \cdot z^2. \qquad (20)$$

Die Brechungsindices (Tabelle 24) wurden im PULFRICHschen Refraktometer bestimmt:

Tabelle 24.

c	$n_D^{20°}$ (gef.)	$n_D^{20°}$ (ber.)
9·418	1·34006	1·34008
5·622	1·33904	1·33902
3·355	1·33660	1·33660

Das Verhältnis zwischen n und c ist:

$$n_D^{20°} - v = 0{\cdot}001070 \cdot c.$$

Wie schon früher erwähnt, wurde der Brechungsindex des untergekühlten flüssigen Esters bestimmt zu $n_D^{20°} = 1{\cdot}45587$, PICTET fand für die Dichte bei 20° den Wert 1·3284.

Die Refraktionskonstanten sind:

Für $c = \sim 9{\cdot}5$ . . .	$M_G = 60{\cdot}850$	$M_L = 36{\cdot}466$
„ unendl. Verd. . .	$M_{G_\infty} = 60{\cdot}807$	$M_{L_\infty} = 36{\cdot}440$
„ homog. Stoff . .	$M_G = 61{\cdot}112$	$M_L = 36{\cdot}433$
Berechnet	$M_G = 59{\cdot}86$	$M_L = 36{\cdot}265$

Glutarsäure und ihr Anhydrid.

Die Glutarsäure wurde aus Trimethylenbromid nach der Methode von MARKOWNIKOFF[1]) dargestellt und durch mehrmalige Kristallisationen aus Wasser und aus Benzol gereinigt. Die Säure wurde dann

[1]) MARKOWNIKOFF, Ann. Chem. 182, 341. 1876.

durch Behandlung mit Acetylchlorid in das Anhydrid übergeführt. Nach Abdestillierung des Überschusses von Acetylchlorid und die gebildete Essigsäure wurde das Glutarsäureanhydrid im Vakuum destilliert, zweimal aus absolutem Äther kristallisiert und schliesslich im Hochvakuum destilliert. Schmelzpunkt 55°.

Die Messungen der Volumveränderungen frisch bereiteter Lösungen des Glutarsäureanhydrids geschahen mittels eines Dilatometers in derselben Weise, wie von C. N. Riiber[1]) für die Mutarotation der Zuckerarten beschrieben. Als Beispiel wird hier ein vollständiger Versuch mit Glutarsäureanhydrid und Glutarsäure wiedergegeben.

Zur Ermittlung des Verhältnisses zwischen Konzentration und Dichte von Glutarsäurelösungen wurde eine gewogene Menge des Anhydrids in eine gewogene Menge Wasser gelöst und nach dem Stehen über Nacht, in welcher Zeit das Anhydrid vollständig in die Säure übergegangen war, das spezifische Gewicht der Lösung bestimmt. Dann wurde zweimal nach dem Gewicht verdünnt und jedesmal das spez. Gewicht bestimmt. Es ergab sich folgendes Verhältnis zwischen c und z:

$$c = 386{\cdot}846 \cdot z + 69{\cdot}585 \cdot z^2 + 9981{\cdot}5 \cdot z^3. \qquad (21)$$

Die Richtigkeit der Gleichung (21) zeigt die Tabelle 25.

Tabelle 25.

$d_4^{20°}$	c (gef.)	c (ber. nach 21)
1·013976	6·1467	6·1467
1·008814	4·1132	4·1132
1·005321	2·7494	2·7494

Bei den Dilatometerversuchen ist es sehr wichtig, dass die Auflösung des Anhydrids möglichst rasch erfolgt. Man verfährt daher am besten so, dass eine ziemlich grosse Menge Substanz kurze Zeit mit dem Lösungsmittel geschüttelt und sofort filtriert wird. Beispielsweise wurden 3 g sehr fein geriebenes Anhydrid mit 40 ml destilliertem Wasser übergossen, 5 Sekunden geschüttelt, die Stoppuhr in Gang gesetzt, noch 5 Sekunden geschüttelt und durch ein Glasfilter filtriert. Das Wasser war so temperiert, dass die Temperatur der fertigen Lösung ungefähr 20° wurde. Das Dilatometer wurde nun rasch mit der Lösung gefüllt, das eine Kapillarrohr mittels eines Quecksilber-

[1]) C. N. Riiber, Berl. Ber. 55, 3138. 1922.

verschlusses abgesperrt und der Apparat in einen Thermostaten gebracht, dessen Temperatur auf 20·000° ± 0·002° reguliert war.

Der Übergang des Glutarsäureanhydrids in die freie Säure ist von einer bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet. Wegen der langsamen Wärmeausgleichung zwischen Dilatometer und Thermostat verläuft daher der Vorgang im Dilatometer nicht isotherm. Eine Korrektion deswegen wurde nach der von RIIBER[1]) benutzten Methode angebracht.

Tabelle 26. Dilatometerversuch mit Glutarsäureanhydrid. Temperatur 20·000°. Kontraktion.

Zeit nach dem Lösen in Min.	Stand des Meniscus beobachtet mm	Stand des Meniscus korrigiert mm	Geschwindigkeitskonstante k	Stand des Meniscus berechnet mm	Differenz korrigiert — berechnet mm
0	—	—		75·74	
10	29·18	26·98	0·0451	27·00	— 0·02
11	26·31	24·32	0·0443	24·36	— 0·04
12	23·75	21·96	0·0450	21·97	— 0·01
13	21·42	19·80	0·0441	19·82	— 0·02
14	19·35	17·89	0·0447	17·88	+ 0·01
15	17·45	16·14	0·0447	16·12	+ 0·02
16	15·75	14·56	0·0439	14·54	+ 0·02
17	14·23	13·16	0·0448	13·12	+ 0·04
18	12·83	11·87	0·0459	11·83	+ 0·04
19	11·55	10·68	0·0440	10·67	+ 0·01
20	10·43	9·65	0·0453	9·63	+ 0·02
25	6·20	5·73	0·0451	5·75	— 0·02
30	3·69	3·41	0·0451	3·43	— 0·02
35	2·20	2·03	0·0457	2·05	— 0·02
40	1·30	1·20		1·22	— 0·02
3 Stunden	0·00	0·00		0·00	

Bei $t = \infty$ ist $d_4^{20°} = 1{\cdot}011145$, entsprechend einer Konzentration der Glutarsäure von $c = 5{\cdot}0284$ g/dl; Gewichtsprozente $p = 4{\cdot}9730$.

Mittels der Formel für die monomolekulare Reaktion

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

lässt sich für die Geschwindigkeitskonstante k der Wert in der vierten Kolonne berechnen. Der Bequemlichkeit halber sind die BRIGGSchen Logarithmen benutzt worden. Der Mittelwert von k ist 0·0448. Mittels dieser Grösse sind die Werte in der fünften Kolonne berechnet. Die Halbierungszeit ist 6·72 Minuten.

[1]) C. N. RIIBER, Berl. Ber. 57, 1599. 1924.

Die Ausmessung des Kapillarrohres mit Quecksilber gab den Diameter $d = 0{\cdot}975$ mm. Die Lösung im Dilatometer hatte bei $t = \infty$ ein Volumen von 30·103120 ml. Bei $t = 0$ ist das Volumen 30·103120 $+ \frac{\pi d^2}{4} \cdot 75{\cdot}74 = 30{\cdot}159706$ ml. Hieraus berechnet sich für $t = 0$ das spez. Gewicht der Anhydridlösung zu $d_4^{20°} = 1{\cdot}009248$. Bei $t = 0$ enthält die Lösung 4·2946% Glutarsäureanhydrid und die Konzentration ist $c = 4{\cdot}3343$ g/dl.

Mittels der Werte für d und c lassen sich nun folgende Lösungsvolumen berechnen:

Glutarsäure ($c = 5{\cdot}0$)	$V_m = 98{\cdot}323$ ml
Glutarsäureanhydrid ($c = 4{\cdot}3$) .	$V_m = 85{\cdot}212$ „

Bei einem zweiten Dilatometerversuch mit Glutarsäureanhydrid wurden folgende Lösungsvolumen gefunden:

Glutarsäure ($c = 6{\cdot}3$)	$V_m = 98{\cdot}430$ ml
Glutarsäureanhydrid ($c = 5{\cdot}5$) .	$V_m = 85{\cdot}192$ „

Die Mittelwerte sind:

Glutarsäure	$V_m = 98{\cdot}38$ ml
Glutarsäureanhydrid	$V_m = 85{\cdot}20$ „
	Diff. 13·18 ml

Das Lösungsvolumen der Glutarsäure für unendliche Verdünnung, berechnet unter Berücksichtigung der Gleichung (21), ist:

$$V_{m_\infty} = 98{\cdot}100 \text{ ml}.$$

Um den Brechungsindex einer Lösung von Glutarsäureanhydrid zu bestimmen, musste in ähnlicher Weise wie bei der Dichtebestimmung die zeitliche Veränderung einer frisch bereiteten Lösung verfolgt werden und durch Extrapolation der Wert für $t = 0$ bestimmt werden. Diese Messungen wurden mittels eines LÖWEschen Interferometers von Carl Zeiss ausgeführt. Das ganze Instrument war nach dem Vorschlag von RIIBER mit einem Wassermantel umgeben, dessen Temperatur auf 20° gehalten wurde. Der Mantel mit Interferometer wurde durch einen mechanischen Betrieb in stetig wiegende Bewegung gehalten, wodurch die Temperaturausgleichung so rasch erfolgte, dass die erste Observation gewöhnlich schon nach 4 bis 6 Minuten nach der Auflösung gemacht werden konnte.

Die Konstruktion und Handhabung des Interferometers wird als bekannt vorausgesetzt. Nur muss ich erwähnen, dass das Instrument,

um zuverlässige Bestimmungen vom Brechungsunterschied zu erlauben, in zweierlei Richtungen geeicht werden muss. Erstens sind die Trommelteile nicht proportional der Veränderungen der optischen Weglänge der Kompensatorplatte. Die Korrektion deswegen wurde nach dem von BERL und RANIS[1]) angegebenen Verfahren ausgeführt. Zweitens muss der Brechungswert der Trommelteile (Δn) bestimmt werden. Dies geschah in folgender Weise: Mittels des HALLWACHSschen Prismas wurden die Brechungsindices zweier Glutarsäurelösungen, deren spez. Gewichte gleichzeitig bestimmt waren, gemessen. Die Konzentrationen der beiden Lösungen ergaben sich aus der Gleichung (21). Für das Verhältnis zwischen Brechungsvermögen und Konzentration wurde dann gefunden:

$$n_D^{20^\circ} - \nu = 0{\cdot}00114178 \cdot c - 0{\cdot}000001571 \cdot c^2. \qquad (22)$$

Durch Gewichtsverdünnung der beiden Glutarsäurelösungen wurden neue Lösungen mit beliebig naheliegenden und nach Gleichung (22) genau berechenbaren Brechungsindices hergestellt. Es wurde nun im Interferometer nacheinander zwei und zwei Lösungen mit immer grösseren Brechungsunterschieden verglichen, um gleichzeitig den Anwendungsbereich des Instruments feststellen zu können. Bei zunehmenden Brechungsdifferenzen ändert sich nämlich das Beugungsspektrum etwas und es wird schliesslich der Fall eintreffen, dass man nicht mit Sicherheit entscheiden kann, welche Interferenzstreifen zur Koincidenz gelangen sollen. Dies hängt von der Dispersion der Lösungen ab. Der Bereich, über denen das Interferometer benutzt werden kann, ist daher verschieden für verschiedene Stoffe. Für Glutarsäurelösungen fand ich, dass bis Brechungsdifferenzen 1000 Trommelteile entsprechend die richtige Einstellung getroffen wurde. Nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. RIIBER kann bei Zuckerlösungen der ganze Messbereich (3000 Trommelteile) des Interferometers ausgenutzt werden. Bei Verwendung einer 40 mm-Kammer fand ich mittels der Glutarsäurelösungen, dass ein Trommelteil einen Brechungsunterschied $\Delta n = 0{\cdot}0000003851$ entsprach.

Die Bereitung der Lösungen des Glutarsäureanhydrids für die Interferometerversuche geschah in derselben Weise, wie für die Dilatometerversuche beschrieben. Als Vergleichslösung diente eine 2%ige Glutarsäurelösung. In der Tabelle 27 ist ein Versuch mit Glutarsäureanhydrid wiedergegeben.

[1]) BERL und RANIS, Berl. Ber. **61**, 92. 1927.

Tabelle 27. Interferometerversuch mit Glutarsäureanhydrid. Temperatur 20°. Abnehmender Brechungsindex.

Zeit nach dem Lösen in Minuten	Trommelteile (korrigierte) beobachtet	Geschwindigkeitskonstante k	Trommelteile berechnet	Differenz beobachtet — berechnet
0	—		752·7	
6	396·0	0·0450	395·1	+ 0·9
7	357·0	0·0489	354·8	+ 2·2
8	319·0	0·0474	318·7	+ 0·3
9	286·0	0·0481	286·2	− 0·2
10	256·0	0·0456	257·1	− 1·1
11	230·5	0·0467	230·9	− 0·4
12	207·0	0·0488	207·4	− 0·4
13	185·0	0·0471	186·2	− 1·2
14	166·0	0·0440	167·3	− 1·3
15	150·0	0·0458	150·2	− 0·2
16	135·0	0·0458	134·9	+ 0·1
17	121·5	0·0452	121·2	+ 0·3
18	109·5	0·0482	108·8	+ 0·7
19	98·0	0·0468	97·7	+ 0·3
20	88·0	0·0446	87·8	+ 0·2
30	31·5		30·0	+ 1·5
3 Stunden	0		0	

Mittelwert: $k = 0{\cdot}0467$ (BRIGGSche Logarithmen).

Nach dem Versuch wurde das spez. Gewicht der entstandenen Glutarsäurelösung zu $d_4^{20^\circ} = 1{\cdot}004840$ bestimmt. Bei $t = \infty$ ist daher $c = 2{\cdot}5622$ g/dl, $p = 2{\cdot}5499\,\%$ und $n_D^{20^\circ} = 1{\cdot}335915$. Die gesamte Abnahme des Brechungsindex während des Versuchs entspricht 752·7 Trommelteilen; der Brechungsindex der Anhydridlösung wird folglich $n_D^{20^\circ} = 1{\cdot}335625$. Die Stärke der Anhydridlösung wird $p = 2{\cdot}2020\,\%$ und ihre Dichte $d_4^{20^\circ} = 1{\cdot}003885$ (aus den Ergebnissen der Dilatometerversuche berechnet). Mittels dieser Daten wurden folgende Refraktionskonstanten berechnet:

Glutarsäure	$M_G = 47{\cdot}719$	$M_L = 28{\cdot}610$
Glutarsäureanhydrid . .	$M_G = 41{\cdot}859$	$M_L = 25{\cdot}071$

Ein zweiter Versuch gab die Konstanten:

Glutarsäure	$M_G = 47{\cdot}753$	$M_L = 28{\cdot}627$
Glutarsäureanhydrid . .	$M_G = 41{\cdot}877$	$M_L = 25{\cdot}089$

Die Mittelwerte der beiden Versuche sind:

Glutarsäure	$M_G = 47{\cdot}74$	$M_L = 28{\cdot}62$
Glutarsäureanhydrid . .	$M_G = 41{\cdot}87$	$M_L = 25{\cdot}08$
Diff.	5·87	3·54

Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) und ihr Anhydrid.

Die Säure wurde teils durch Reduktion der Citraconsäure mit *Na*-Amalgam, teils aus Cyanessigsäureester und α-Brompropionsäureester nach der Methode von W. A. Bone und C. H. G. Sprankling[1]) dargestellt. Die Säure wurde mittels Acetylchlorid in das Anhydrid übergeführt und dies in ähnlicher Weise wie Glutarsäureanhydrid gereinigt. Schmelzpunkt 32°.

Ich gebe hier nur die Resultate der Messungen wieder, da die Versuche in ganz derselben Weise wie für Glutarsäureanhydrid beschrieben, ausgeführt wurden.

Das Verhältnis zwischen Dichte und Konzentration von Methylbernsteinsäurelösungen ist:

$$c = 398{\cdot}99 \cdot z + 603{\cdot}93 \cdot z^2 - 12817 \cdot z^3. \qquad (23)$$

Die Richtigkeit der Gleichung (23) zeigt Tabelle 28.

Tabelle 28.

$d_4^{20°}$	c (gef.)	c (ber. nach 23)
1·013245	6·0829	6·0829
1·008301	4·0656	4·0656
1·004979	2·7156	2·7156

Das Lösungsvolumen der Methylbernsteinsäure bei unendlicher Verdünnung ist: $V_{m_\infty} = 99{\cdot}140$ ml.

Zwei Dilatometerversuche mit dem Anhydrid gaben folgende Resultate:

		I	II	Mittel
Methylbernsteinsäure	V_m =	99·576	99·576	99·58 ml
Methylbernsteinsäureanhydrid . .	V_m =	87·594	87·328	87·46 „
			Diff.	12·12 ml

Die Resultate eines Interferometerversuchs sind:

Methylbernsteinsäure . . .	M_G =	47·782	M_L =	28·676
Methylbernsteinsäureanhydrid	M_G =	41·506	M_L =	24·923
	Diff.	6·276		3·753

[1]) W. A. Bone und C. H. G. Sprankling, J. Chem. Soc. London **75**, 852. 1899.

Bernsteinsäure und ihr Anhydrid.

Bernsteinsäure puriss. von Merck wurde mittels Acetylchlorid in das Anhydrid umgewandelt, dies im Vakuum destilliert, einmal aus absolutem Alkohol und zweimal aus reinem Chloroform kristallisiert und schliesslich im Hochvakuum sublimiert, wodurch es in schönen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 120° erhalten wurde.

Für das Verhältnis zwischen Dichte und Konzentration von Bernsteinsäurelösungen gilt:

$$c = 324{\cdot}97 \cdot z + 340{\cdot}81 \cdot z^2 - 5536 \cdot z^3. \qquad (24)$$

Die Richtigkeit dieser Gleichung zeigt die Tabelle 29.

Tabelle 29.

$d_4^{20°}$	c (gef.)	c (ber. nach 24)
1·013483	5·0158	5·0158
1·008454	3·3516	3·3516
1·005077	2·2386	2·2386

Lösungsvolumen der Bernsteinsäure bei unendlicher Verdünnung: $V_{m_\infty} = 81{\cdot}867$ ml.

Resultate zweier Dilatometerversuche:

		I	II	Mittel
Bernsteinsäure	V_m =	82·091	82·091	82·09 ml
Bernsteinsäureanhydrid . .	V_m =	69·805	69·745	69·78 „
			Diff.	12·31 ml

Ein Interferometerversuch gab die Refraktionskonstanten:

Bernsteinsäure	M_G = 39·953	M_L = 23·949
Bernsteinsäureanhydrid . .	M_G = 33·807	M_L = 20·276
	Diff. 6·146	3·673

Zusammenfassung.

1. Aus Messungen der Brechungsindices und der Dichten verdünnter wässeriger Lösungen von Äthylalkohol, die normalen und sekundären Propyl- und Butylalkohole, Aceton, Methyläthylketon und die Methylester der isomeren Weinsäuren wurden die molekularen Refraktionskonstanten und Lösungsvolumen der genannten Verbindungen berechnet. Die Refraktionskonstanten der Stoffe in gelöstem Zustand zeigen gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten

für die homogenen Stoffe. Sie zeigen daher auch dieselbe Additivität wie jene. Die Werte des Lösungsvolumens derselben Verbindungen zeigen dagegen, dass diese Grösse von der Struktur und der Konfiguration der Verbindungen weit mehr beeinflusst ist.

2. Durch zeitliche Verfolgung der Hydratation der Anhydride der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure und Glutarsäure im Dilatometer und im Interferometer wurden die Refraktionskonstanten und Lösungsvolumen der Anhydride und der entsprechenden freien Säuren berechnet. Die Resultate zeigen, dass der Sauerstoffring in dem Glutarsäureanhydrid eine grössere Refraktionskonstante und ein kleineres Lösungsvolumen, als der Ring in den Anhydriden von Bernsteinsäure und Methylbernsteinsäure bedingt. Der Unterschied in der Refraktionskonstante ist nach der Formel von GLADSTONE und DALE gleich 0·34 und nach der Formel von LORENZ-LORENTZ gleich 0·18, während der Unterschied im Lösungsvolumen ungefähr 1 ml ist.

Trondhjem (Norwegen), Organ.-chem. Institut d. techn. Hochschule.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik. Herausgegeben von W. WIEN und F. HARMS. Bd. XXIII: 1. Teil, S. 1 bis 741; 2. Teil, S. 745 bis 1544. P. LENARD, F. SCHMIDT und R. TOMASCHEK: Phosphorescenz und Fluorescenz. P. LENARD und A. BECKER: Lichtelektrische Wirkung. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Preis geb. M. 71.—.

Es mag auffallen, dass ein Spezialgebiet der Optik, wie es die Phosphorescenz und Fluorescenz ist, in einem Handbuch der Experimentalphysik in einem Umfang behandelt wurde, der ungefähr ein Zehntel des für die gesamte Physik in Aussicht genommenen beträgt. Eine Berechtigung hierzu kann man darin sehen, dass eine sehr grosse Menge von Einzelerscheinungen in ihrem quantitativen und qualitativen Verlauf berücksichtigt werden müssen, um die theoretischen Vorstellungen zu verstehen, mit denen man zusammenfassend die Erscheinungen deuten kann. Die phosphorescierenden Systeme sind in allen Fällen morphologisch sehr kompliziert, und erst durch die Arbeiten von KLATT und LENARD wurde überhaupt der Weg gewiesen, sie reproduzierbar herzustellen. Das Leuchten der Phosphore kann durch so zahlreiche Einflüsse variiert werden, die zum weitaus grössten Teil in der LENARDschen Schule untersucht wurden, dass nur ganz spezielle Vorstellungen, wie sie die bekannte lichtelektrische Theorie LENARDs enthält, ihnen allen gerecht werden kann. Das eigentliche Erscheinungsgebiet der Phosphorescenz hat nun über die Physik als Wissenschaft hinaus keine sehr grosse Bedeutung. Wenn man aber bedenkt, dass ein wesentlicher Teil unseres heutigen Wissens über die Erregung und Absorption von Licht, also der Fundamentaltatsache der modernen Physik, seine Grundlage in der Strahlungsumformung in phosphorescierenden, fluorescierenden und lichtelektrisch wirksamen Systemen hat, so kann man es fast als die Pflicht eines jeden gewissenhaften Physikers bezeichnen, sich die Kenntnis über die experimentellen Grundlagen anzueignen. Denn nur dann steht er mit beiden Füssen auf sicherem Boden und kann jederzeit die Zuverlässigkeit neuer theoretischer Vorstellungen an einem grossen Versuchsmaterial prüfen. Nun kann man es nicht von jedem Physiker und Chemiker verlangen, dass er die recht schwierigen Experimente selbst ausführt. Hier helfen ihm nun LENARD und seine Mitarbeiter mit ihrem Buch, indem sie die Versuche und die Überlegungen, die zu den allgemeinen Vorstellungen führen, so beschreiben, dass der Leser sie gewissermassen miterlebt. Es ist ein grosser Vorzug dieses Buches, dass man, ohne zur Originalmitteilung greifen zu müssen, danach arbeiten kann.

Diese Ausführlichkeit in experimentellen Einzelheiten musste nun einen Nachteil mit sich bringen: Die Übersicht über das gesamte Gebiet der Photoluminescenz wird erschwert. Es entspricht der Eigenart der LENARDschen Schule, dass den aus ihr hervorgegangenen Untersuchungen im Vergleich zu den Arbeiten anderer Forscher eine etwas zu grosse Bedeutung beigelegt wird. Wenn dies auch bei der experimentellen Bearbeitung von Problemen unbedingt berechtigt ist, da eine wirklich erfolgreiche Forschung ohne ausgesprochene Einseitigkeit kaum denkbar ist, so verlangt die Darstellung eines grossen Gebietes mit dem Zweck, auch fernerstehende Leser mit ihm bekannt zu machen, auf der anderen Seite eine gewisse

Distanz und Objektivität, die man leider, besonders in den Teilen, welche die Phosphorescenz und Fluorescenz behandeln, etwas vermisst. Die Wiedergabe der Inhaltsangabe der Kapitel mit ihrer Raumbeanspruchung lässt dies für den mit dem Gebiet Vertrauten erkennen.

Bd. XXIII, 1. Teil: Phosphorescenz und Fluorescenz. Kap. I. Ältere Kenntnisse (bis 1889), S. 1 bis 7. Kap. II. Allgemeines über reine Erdalkaliphosphore (V. Klatt, P. Lenard 1889, 1904, 1910), S. 8 bis 102. Kap. III. Abklingen und Lichtsummen (P. Lenard und W. Hausser 1912), S. 103 bis 193. Kap. IV. Lichtelektrische Wirkung bei Phosphoren; Eindringen zum Verständnis der Vorgänge (P. Lenard und S. Saeland 1909), S. 194 bis 279. Kap. V. Eingehende Untersuchung der Dauererregungsverteilung der Phosphore (Ferd. Schmidt 1921, 1924, 1927), S. 280 bis 313. Kap. VI. Herstellung und Eigenschaften der phosphorescierenden Stoffe im einzelnen, S. 313 bis 604. Kap. VII. Allgemeine Ergebnisse an Schmalbanden und Linienphosphoren, S. 605 bis 625. Kap. VIII. Die Zerstörung der Leuchtfähigkeit durch Druck und Licht, S. 627 bis 666. Kap. IX. Absolute Messung der Energieaufspeicherung bei Phosphoren (P. Lenard und W. Hausser 1913), S. 666 bis 684. Kap. X. Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphorescenz (P. Lenard 1914), S. 684 bis 741. — Bd. XXIII, 2. Teil. Kap. XI. Die Ausleuchtung und Tilgung des Phosphors (P. Lenard 1917), S. 755 bis 853. Kap. XII. Über die molekularen Eigenschaften der Phosphorescenzzentren und Fluorescenzzentren, S. 854 bis 897. Kap. XIII. Fluorescenz, S. 897 bis 975. Kap. XIV. Leuchten beim Zerbrechen und Kristallisieren (Trennungsleuchten), Szintilation, S. 976 bis 990. Kap. XV. Kaltes Leuchten bei chemischen Umsetzungen (Reaktionsleuchten) und Leuchten von Lebewesen, S. 991 bis 1038.

Lichtelektrische Wirkungen. Kap. I. Grundlegende Untersuchungen, S. 1042 bis 1080. Kap. II. Die lichtelektrischen Erscheinungen an metallisch leitenden Oberflächen im Vakuum (bearbeitet von A. Becker), S. 1080 bis 1309. Kap. III. Die lichtelektrische Wirkung an Leiteroberflächen im Gasraum (bearbeitet von A. Becker), S. 1310 bis 1346. Kap. IV. Lichtelektrische Wirkungen auf nichtmetallische feste Körper und Flüssigkeiten (bearbeitet von A. Becker), S. 1346 bis 1395. Kap. V. Lichtelektrische Wirkungen auf Gase, S. 1395 bis 1473. Kap. VI. Praktische Lichtelektrizität (bearbeitet von A. Becker), S. 1474 bis 1514. Alphabetische Verzeichnisse der Sachen und Namen, getrennt für Phosphorescenz – Fluorescenz und Lichtelektrizität.

Ein Urteil über die Form der Darstellung ist nicht allgemein zu fällen. Es richtet sich nach dem persönlichen Interessengebiet des Lesers. Am meisten wird über die beiden Bände ein Forscher erfreut sein, der sich auf einem der hier wiedergegebenen Spezialgebiete experimentell einarbeiten will. Er wird bald erfahren, dass ihm das aufmerksame Studium des Buches manche experimentelle Enttäuschung ersparen wird. Von diesem Standpunkt aus enthalten die beiden Bände gerade das, was man in einem Handbuch der Experimentalphysik sucht. Ein Spezialist auf dem Gebiet der Photoluminescenz wird dankbar sein, hier einmal die Arbeiten der Lenardschen Schule an bequem erreichbarer Stelle zur Verfügung zu haben. Er wird aber bedauern, dass oft die Arbeiten anderer Forscher nicht die ihnen zukommende Würdigung erfahren. Für den Anfänger schliesslich, der sich nur orientieren will, wird das Inhaltsverzeichnis mit seinen zahlreichen Unterabteilungen ein angenehmer Wegweiser sein, das für ihn Wesentliche herauszusuchen. Als

speziell für den physikalischen Chemiker interessant sei auf den Abschnitt über Reaktionsleuchten hingewiesen, in dem allerdings die modernen Arbeiten über Flammen in verdünnten Gasen nur sehr kurz erwähnt sind. Sehr angenehm für weitere Forschungen ist der Abschnitt B über das Leuchten der Lebewesen, das hier eine zusammenfassende Darstellung erfährt. Im zweiten, lichtelektrischen Teil, dessen Darstellung im ganzen eine viel geschlossenere ist, als die des ersten Teils, ist für uns das letzte Kapitel über die praktische lichtelektrische Anwendung, die lichtelektrische Photometrie, besonders lesenswert.

Die schon an anderen Stellen vom Referenten vom Standpunkt des Benutzers ausgesprochene etwas ablehnende Ansicht über die ganz grossen Handbücher wird durch die vorliegenden beiden Bände nur bestärkt. Sie weichen zu stark von anderen Bänden ab. Wenn es nicht möglich ist, das ganze Werk von einem einheitlichen Standpunkt straff zu organisieren, sollte man besser zu dem System der Monographien übergehen, die zu einer lockeren Serie zusammengefasst sind. Der Autor ist freier, und der Leser kann aus dem Titel unmittelbar erfahren, was ihm das Buch bieten wird.

Zum Schluss sei noch auf die ausgezeichnete buchtechnische Ausführung der beiden Bände in bezug auf Druck und Illustrationen lobend hingewiesen.

Fritz Weigert.

Impurities in Metals. Theire Influence on Structure and Properties, by COLIN I. SMITHELLS. XI + 157 Seiten mit 166 Abbildungen. Shapman & Hall, London 1928. Preis in Leinen sh. 18.

Der Titel des Buches „Verunreinigungen in Metallen" ist nicht wörtlich zu nehmen. Der Verfasser versteht darunter überhaupt alle Fremdstoffe in Metallen, seien sie unabsichtliche Verunreinigungen oder absichtliche Legierungsbestandteile, und zwar in der Regel in Mengen bis zu einigen Prozenten. Ihrer grundsätzlich verschiedenen Wirkung wegen werden metallische, nichtmetallische und gasförmige Stoffe bei jeder Eigenschaft gesondert besprochen. Die einzelnen Kapitel behandeln das Gefüge, die mechanischen und elektrischen Eigenschaften, sowie die Korrosion. Zu diesen Fragen bringt das Werk eine Menge wertvollen Tatsachenmaterials, das zum grösseren Teil der Literatur entnommen ist, zum kleineren Teil eigenen Untersuchungen des Verfassers entstammt. Die Darstellung beschränkt sich auf das Tatsächliche und ist elementar gehalten. Die allgemeinen Gesetzmässigkeiten, die ja hier noch vielfach problematischer Natur sind, werden nur kurz behandelt. Das über die Wirkung von geringen Zusätzen bekannte Tatsachenmaterial ist nicht vollständig erfasst. Es fehlen unter anderem alle neueren Untersuchungen über die Eigenschaften einzelner Kristalle, die gerade für die hier behandelte Frage manches grundsätzlich Neue ergeben haben; die Bedeutung von Wasserstoff für Gold, von Eisen und Silicium für Aluminium, von Sauerstoff für Eisen — Fragen von grosser technischer Bedeutung — sind kaum gestreift.

Dem eigentlichen Inhalt des Buches gehen mehrere allgemeine Kapitel über die Anwendung von Röntgenstrahlen und über das Gefüge reiner Metalle und Legierungen voraus. Der Zusammenhang einiger darin behandelter Fragen, z. B. der Deformation einzelner Kristalle und der Gleichrichtung der Kristalle in kaltverformten Metallen, mit dem Thema des Buches ist nicht ersichtlich. Statt dessen wäre eine ausführlichere Behandlung der Gesetze der Legierungsbildung von Vorteil.

Das Buch ist, wie viele engliche Werke, flüssig und klar geschrieben. Über die behandelten Fragen gibt es trotz des geringen Umfangs vielfach sehr eingehende Auskunft. Die zahlreichen photographischen Aufnahmen sind gut ausgewählt und ausgezeichnet wiedergegeben. *G. Sachs.*

Atombau und Spektrallinien, von A. SOMMERFELD. Wellenmechanischer Ergänzungsband. 340 Seiten. Friedrich Vieweg & Sohn A. G., Braunschweig 1928.

Das bekannte SOMMERFELDsche Buch über Atombau und Spektrallinien, das ja mit am meisten zur Verbreitung des Interesses an der modernen Atomforschung beigetragen hat, enthielt bisher im wesentlichen die Ordnung und qualitative Deutung des in Betracht kommenden empirischen Materials vom Standpunkt des BOHRschen Atommodells. Die Entwicklung der Quantentheorie in den letzten Jahren hat für die Probleme des Atombaues nun auch eine quantitative Behandlung möglich gemacht, deren Darstellung der „Wellenmechanische Ergänzungsband" von SOMMERFELD gewidmet ist. Der Tendenz des Gesamtwerkes entsprechend, behandelt dieser Ergänzungsband in der Hauptsache die mathematischen Methoden zur Berechnung von Atommodellen, ausdrücklich ohne detaillierte Diskussion der Grundlagenfragen. Zunächst wird die SCHRÖDINGER-Gleichung aufgestellt und deren allgemeines mathematisches Verhalten durch Vergleich mit bekannten Problemen der mathematischen Physik (Kugelfunktionen, Besselfunktionen) erläutert. Dann folgt die Theorie der Bandenspektren mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung, die Behandlung des Oscillators nach der Quantenmechanik und hieraus die allgemeine Behandlung von Intensitätsfragen in der Wellenmechanik. Als Grundlage für die Theorie der Atomspektren wird das KEPLER-Problem in aller Ausführlichkeit diskutiert, ferner werden die neuen Gesichtspunkte besprochen, die sich für die Theorie des periodischen Systems zum früher bekannten aus der Wellenmechanik ergeben. Es folgt die reletivistische Wellengleichung, die Theorie des ZEEMANN-Effekts und die Quantelung des symmetrischen Kreisels.

Das zweite Kapitel behandelt Störungs- und Beugungsprobleme. Es beginnt mit der Auseinandersetzung der mathematischen Methode (Störungstheorie). Dann folgt die Theorie des STARK-Effekts, der optischen Dispersion und des lichtelektrischen Effekts. Die letzten Abschnitte: Elektronenbeugung, COMPTON-Effekt, Heliumproblem, Wellenmechanische Umdeutung klassischer Grössen, Struktur des Elektrons, enthalten wieder, wie die früheren Bände des SOMMERFELDschen Buches, viele eigene Untersuchungen SOMMERFELDS und seiner Schüler. Ebenso stehen ja im ersten Kapitel des „Wellenmechanischen Ergänzungsbandes" wichtige Teile der bekannten SOMMERFELDschen Vorlesung über die partiellen Differentialgleichungen der Physik. *Heisenberg.*